



# **UNIVERSIDAD DE CHILE**

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA Y FISICOQUÍMICA

---

## **“ESTUDIO DE REACCIONES DE TERMÓLISIS DE SALES DE ÉSTERES DE TRIFENILFOSFONIO Y DE MONO Y DIESTERES DE ILUROS DE FÓSFORO”**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO

NICOLÁS JOSÉ ZÚÑIGA BECERRA

**Profesor Guía: Dr. Fernando Castañeda Magliona**

**Director de Memoria: Dr. Fernando Castañeda Magliona**

---

**Santiago, Chile 2014**



*Dedicado a mi familia  
sanguínea, por quererme  
educarme y a la familia que  
escogí yo a lo largo de los  
años, mis amigos.*

## AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a mi querido director de tesis el Dr. Fernando Castañeda , por su constante enseñanza tanto en lo académico, como en lo personal, a su confianza depositada en mi a lo largo de los años, su paciencia infinita y esas entretenidas tardes de pláticas de química y la vida.

A mis compañeros de carrera en especial a Gonzalo Valdebenito, José Gaete, Yanara Jeria por esos incontados trabajos hechos juntos, tardes estudiando y compartiendo. A Karla Ulisse , Lucas Prusanidis, Tiare Moreno , Nathaly Godoy , Alicia Lopez ,por esas conversaciones de la vida, las muchas risas. A Monica Baeza, Jocelyn Cisternas, Jacqueline Fuentes, Ricardo Silva por ser en los primeros años de universidad un gran apoyo.

A los grandes amigos que hice en estos años y que saben cuánto amo la química y que aprendieron y siguen aprendiendo a conocerme, desde los más viejos como la gente de Echelon Chile, mi familia adoptiva disfuncional, en especial a “La realeza”, a los más recientes que aun sigo conociendo en esas tardes de entretenición y que poco a poco se han convertido en gente que confió, en especial a Manuel Torres, Sebastián Mora y Joseph López por las risas y gratos momentos.

A todos los alumnos que pasaron por el laboratorio de síntesis orgánica por esos entretenidos día, en especial a Ignacio Chi, Oscar Sanhueza y Gonzalo Figueroa por su gran ayuda en la elaboración de esta tesis.

A todos los profesores que he tenido a lo largo de mi enseñanza en especial a los de química orgánica, por su gran aporte en mi formación profesional y por hacer que ame infinitamente esta rama de la química.

Y por último y no menos importante a mis padres, Pamela y José, a David, mi hermano , por soportarme todos estos años, por su amor y apoyo incondicional y a nuestra gata Freyja por todos su amor brindado.

## RESUMEN

Se estudia la síntesis y el comportamiento térmico de sales de trifenilfosfonio di sustituidas en el C, con estructuras  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}(\text{CO}_2\text{R})-\text{CO}_2\text{R}' \text{X}^-$  donde R= -CH<sub>3</sub>, y R' = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>: **4**; R= -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> y R' = -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: **5**; R= -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y R' = -CH<sub>3</sub>: **6**; R= -CH<sub>3</sub> y R' = -CH<sub>3</sub>: **7**; R= -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> y R' = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>: **8**; y de sales  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}(\text{CO}_2\text{R}'')-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}''' \text{X}^-$  donde R'' = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> y R''' = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>: **11**; R'' = -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y R''' = -CH<sub>3</sub>: **12** y X<sup>-</sup> corresponde a Br<sup>-</sup>. Las sales de fosfonio estudiadas se han obtenido a partir de los correspondientes lluros. Estos lluros disustituídos, reaccionan con ácido bromhídrico generado "in situ" en la reacción térmica, por medio del uso de bromohidrato de trifenilfosfina, para formar las correspondientes sales de fosfonio.

La descomposición térmica de estas sales de fosfonio, a través de descarboxilaciones, da lugar a la formación de nuevas sales de fosfonio más estables. Se observa que el grupo alcóxicarbonilo más voluminoso es el preferentemente descompuesto, formando así alquenos más sustituidos.

Para R ≠ R' en la serie estudiada, la termólisis puede generar las sales  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R} \text{X}^-$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}' \text{X}^-$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}-\text{CH}_3 \text{X}^-$  y óxido de trifenilfosfina,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$

Para R=R' en la serie estudiada, la termólisis genera solo la sal  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R} \text{X}^-$  como único producto pesquisable.

La descomposición térmica de las sales de fosfonio 11 y 12 fue llevada a cabo para mostrar que las sales de fosfonio disustituídas ofrecen un comportamiento general provocando una -descarboxilación. En esta forma, invariablemente el producto obtenido es  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}'' \text{X}^-$

Por otra parte se analiza la descomposición térmica de lluros de fósforo,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Et}$ , frente a 2-haloacetatos de alquilo,  $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}_2$ , actuando estos últimos como precursores de carbenos a través de -eliminaciones. Para generar así la sal de fosfonio  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \text{X}^-$ , la descomposición térmica de esta sal transcurre por interacción del haluro sobre el grupo alquilo, actuando como base, dando lugar a una descarboxilación con pérdida de CO<sub>2</sub> y

generando un iluro reactivo  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ , este iluro puede reaccionar como base o nucleófilo. Como base, reacciona con  $\text{HX}$  para generar la sal  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3 \text{X}^-$ . Actuando como nucleófilo puede reaccionar con 2-haloacetatos de alquilo, produciendo una nueva sal de fosfonio  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}_2 \text{X}^-$ .

Se estudian los factores que afectan a la reacción, tales como, temperatura, naturaleza del solvente y estequiometría. La descomposición térmica con relación molar iluro : halo acetato de alquilo 1:1 produce las sales  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{X}^-$  y  $\text{Ph}_3\text{P}-\text{CH}_3 \text{X}^-$  como producto principal. Por otra parte se analiza que un exceso del 2 haloacetato de alquilo (relación molar 1 : 2 = iluro : 2-haloacetato de alquilo )favorece la formación de nueva sal de fosfonio  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}_2 \text{X}^-$ . Para la serie estudiada un cambio en la temperatura da cuenta de la formación de sales a diferentes temperaturas. El calentamiento de la reacción en solventes inertes (PhH) solo lleva a la formación de  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{X}$  como único producto pesquisable

. Con los resultados obtenidos en este estudio se complementa en forma importante los resultados obtenidos con anterioridad y se reconoce un comportamiento general para las sales de fosfonio mono y disustituidas .

## SUMMARY

### Thermolysis reactions study of esters triphenylphosphonium salts and mono- and diesteres phosphorous ylides

Thermal decomposition of disubstituted triphenylphosphonium salts in the C, with structure  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}(\text{CO}_2\text{R})\text{-CO}_2\text{R}' \text{ X}^-$ , were studied where  $\text{R} = \text{-CH}_3$ ,  $\text{y R}' = \text{-CH}_2\text{-CH}_3$ : **4**;  $\text{R} = \text{-CH}_2\text{-CH}_3$   $\text{y R}' = \text{-C}(\text{CH}_3)_3$ : **5**;  $\text{R} = \text{-C}(\text{CH}_3)_3$   $\text{y R}' = \text{-CH}_3$ : **6**;  $\text{R} = \text{-CH}_3$   $\text{y R}' = \text{-CH}_3$ : **7**;  $\text{R} = \text{-CH}_2\text{-CH}_3$   $\text{y R}' = \text{-CH}_2\text{-CH}_3$ : **8**; and of salts  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}(\text{CO}_2\text{R}'')\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{R}''' \text{ X}^-$  where  $\text{R}'' = \text{-CH}_2\text{-CH}_3$   $\text{y R}''' = \text{-CH}_2\text{-CH}_3$ : **11a**;  $\text{R}'' = \text{-C}(\text{CH}_3)_3$   $\text{y R}''' = \text{-CH}_3$ : **12a** and  $\text{X}^-$  corresponds to  $\text{Br}^-$ . The phosphonium salts studied, were obtained from the corresponding Ylides. These disubstituted Ylides react with hydrogen bromide, generated "*in situ*" in the reaction, by use of triphenylphosphine hydrobromide, to generate the corresponding phosphonium salts.

Thermal decomposition of these phosphonium salts, by decarboxylation lead to new more stable phosphonium salts. It's observed that the bulky group alkoxy carbonyl decompose preferably, thereby forming the more substituted alkene. For  $\text{R} = \text{R}'$  in the studied series, thermolysis generates salts  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{R} \text{ X}^-$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{R}' \text{ X}^-$ ,  $\text{Ph}_3\text{P-CH}_3 \text{ X}^-$  and triphenylphosphine oxide,  $\text{Ph}_3\text{P=O}$ . In the studied series for  $\text{R} = \text{R}'$ , thermolysis generates only the salt  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{R} \text{ X}^-$  as a single identified product.

Thermal decomposition of phosphonium salts 11 and 12 was carried out to show that the disubstituted phosphonium salts offer a general thermal behavior leading to -decarboxylation. In this manner invariably the main product obtained is  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{R}'' \text{ X}^-$ .

On the other hand the thermal decomposition of Phosphorus Ylide,  $\text{Ph}_3\text{P=CH-CO}_2\text{Et}$  with alkyl 2- haloacetate,  $\text{X-CH}_2\text{-CO}_2\text{R}_2$ , is analyzed, these latter acting as carbene precursor through a -eliminations. To generate the

phosphonium salt  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{X}^-$ . Thermal decomposition of this salt occurred by interaction of halide on the alkyl group, acting as a base, resulting in decarboxylation with loss of  $\text{CO}_2$  and generating a reactive ylide,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ , this ylide can act as base or as a nucleophile. As a base, it reacted with  $\text{HX}$  to generate the phosphonium salt  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3\text{X}^-$ . Acting as a nucleophile can react with alkyl 2-haloacetate, producing a new phosphonium salt  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{R}_2\text{X}^-$ .

Factors affecting the reaction were studied, such as temperature, nature of solvent and stoichiometry. Thermal decomposition with molar ratio 1:1, ylide :alkyl 2-haloacetate, generate the salts  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{X}^-$  and  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3\text{X}^-$  as main products. On the other hand an excess of alkyl 2-haloacetate (molar ratio 1:2, ylide: alkyl 2-haloacetate) promotes the formation of the new phosphonium salt  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{R}_2\text{X}^-$ . For the studied series a change in the temperature realizes the generation of salts at different temperatures. Heating the reaction under inert solvents (PhH) only leads to the generation of  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{X}^-$  as a single identified product.

In this study the results are given as an important complement to those previously obtained, where a general behavior for mono and disubstituted salts is recognized.

## TABLA DE CONTENIDOS

<b>1.-INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1.-OBJETIVOS GENERALES.....	3
1.2.-HIPOTESIS.....	5
1.3.-OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	5
1.4.-PLAN DE TRABAJO.....	6
1.5.-RESULTADOS ESPERADOS.....	6
<b>2.- MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>7</b>
<b>2.1.-METODOLOGÍAS SINTÉTICAS.....</b>	<b>8</b>
2.1.1. 2-Bromoacetato de Metilo, $Br-CH_2CO_2CH_3$ , <b>a</b> .....	8
2.1.2. 2-Bromoacetato de Etilo, $Br-CH_2CO_2CH_2CH_3$ , <b>b</b> .....	8
2.1.3. 2-Bromoacetato de Alilo, $Br-CH_2CO_2CH_2CH=CH_2$ , <b>c</b> .....	8
2.1.4.-Bromuro de Metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio, $Ph_3P^+-CH_2CO_2CH_3 Br$ , <b>I</b> .....	9
2.1.5.- Bromuro de Etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio, $Ph_3P^+-CH_2CO_2CH_2CH_3 Br$ <b>II</b> .....	9
2.1.6.- Bromuro de Aliloxycarbonilmetiltrifenilfosfonio, $Ph_3P^+-CH_2CO_2CH_2-$ $CH=CH_2Br$ , <b>III</b> .....	9
2.1.7.- Bromuro de Terbutoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio, $Ph_3P^+-CH_2CO_2C(CH_3)_3$ $Br$ , <b>IV</b> .....	10
2.1.8.- Metoxycarbonilmetiltrifenilfosforano, $Ph_3P=CHCO_2CH_3$ , <b>Ia</b> .....	10
2.1.9.- Etoxicarbonilmetiltrifenilfosforano, $Ph_3P=CHCO_2CH_2CH_3$ , <b>Ia</b> .....	11
2.1.10.- Aliloxycarbonilmetiltrifenilfosforano $Ph_3P=CH_2CO_2CH_2-CH=CH_2$ , <b>IIa</b> ...	11
2.1.11.- Terbutoxycarbonilmetiltrifenilfosforano $Ph_3P=CH_2CO_2C(CH_3)_3$ , <b>IVa</b> .....	12

2.1.12.- Bromohidrato de trifenilfosfina, $Ph_3PHBr$ .....	13
<b>2.2.- MÉTODO GENERAL PARA LA OBTENCIÓN DE ILUROS DE FOSFORO , DISUSTITUÍDOS.</b> .....	14
<b>2.2.1.- Iluros de tipo diéster (di-(alcoxicarbonil) metilidtrifenilfosforano), <math>Ph_3P=C(CO_2R_1)CO_2R_2</math>, con <math>R_1=R_2</math> ó <math>R_1 \neq R_2</math>.</b> .....	14
2.2.1.1.- 1-Metoxicarbonil-1-Etoxicarbonilmetilidtrifenilfosforano, $Ph_3P=C(CO_2CH_3)CO_2CH_2CH_3$ , <b>4a</b> .....	14
2.2.1.2.- 1-Terbutoxicarbonil-1-etoxicarbonilmetilidtrifenilfosforano, $Ph_3P=C(CO_2Et)CO_2C(CH_3)_3$ , <b>5a</b> .....	14
2.2.1.3.- 1-Terbutoxicarbonil-1-metoxicarbonilmetilidtrifenilfosforano, $Ph_3P=C(CO_2Me)CO_2C(CH_3)_3$ , <b>6a</b> .....	15
2.2.1.4 .-Dimetoxicarbonilmetilidtrifenilfosforano, $Ph_3P=C(CO_2CH_3)CO_2CH_3$ , <b>7a</b> .....	15
2.2.1.5.-Dietoxicarbonilmetilidtrifenilfosforano, $Ph_3P=C(CO_2Et)CO_2CH_2CH_3$ , <b>8a</b> .....	15
2.2.1.6 1-Aliloxicarbonil-1-Metoxicarbonilmetilidtrifenilfosforano, $Ph_3P=C(CO_2CH_2-CH=CH_2)CO_2CH_3$ , <b>9a</b> .....	15
2.2.1.7 1-Aliloxicarbonil-1- etoxicarbonilmetilidtrifenilfosforano, $Ph_3P=C(CO_2CH_2-CH=CH_2)CO_2CH_2CH_3$ , <b>10a</b> .....	16
<b>2.2.2.- Iluros mono “ilidic” diéster del tipo <math>Ph_3P=C(CO_2R_1)CH_2-CO_2R_2</math>, con <math>R_1=R_2</math> y <math>R_1 \neq R_2</math>, <b>11a</b> y <b>12a</b>.</b> .....	16
<b>2.3 TERMÓLISIS</b> .....	17
<b>2.3.1 Termólisis de iluros del tipo diéster , (di-(alcoxicarbonil) metilidtrifenilfosforano), <math>Ph_3P=C(CO_2R_1)CO_2R_2</math>, con <math>R_1=R_2</math> ó <math>R_1 \neq R_2</math>.</b> .....	17
<b>2.3.1.1.- Termólisis de <b>4a</b>, en benceno a reflujo y en presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.</b> .....	17

<b>2.3.1.2.-</b> <i>Descomposición de <b>4a</b> , en benceno y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina , sin calentamiento.....</i>	<b>18</b>
<b>2.3.1.3.-</b> <i>Termólisis de <b>5a</b> en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.....</i>	<b>18</b>
<b>2.3.1.4.-</b> <i>Termólisis de <b>6a</b>, en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.....</i>	<b>19</b>
<b>2.3.1.5.-</b> <i>Termólisis de <b>7a</b>, en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.....</i>	<b>20</b>
<b>2.3.1.6.-</b> <i>Termólisis de <b>8a</b>, en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.....</i>	<b>21</b>
<b>2.3.2</b> <b>Termólisis de lluros mono “ilidic” diéster del tipo <math>\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{R}_1)\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{R}_2</math>, con <math>\text{R}_1=\text{R}_2</math> y <math>\text{R}_1 \neq \text{R}_2</math>.....</b>	<b>22</b>
<b>2.3.2.1</b> <i>Termólisis de, <b>11a</b>, en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.....</i>	<b>22</b>
<b>2.3.2.2</b> <i>Termólisis <b>12a</b>, en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.....</i>	<b>22</b>
<b>2.3.3.-</b> <b>Termólisis de monoesteres lluros <math>\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH-CO}_2\text{R}_1</math>, en presencia de 2-haloacetatos de de alquilo <math>\text{X-CH}_2\text{-CO}_2\text{R}_2</math> .....</b>	<b>23</b>
<b>2.3.3.1</b> <i>Termólisis de <b>IIa</b> en Acetato de Etilo a reflujo y en presencia de Bromoacetato de metilo <b>1a</b> en relación estequiométrica 1:1.....</i>	<b>23</b>
<b>2.3.3.2</b> <i>Termólisis de <b>IIa</b>, en Acetato de Etilo a 42-45 °C y en presencia de bromoacetato de Metilo <b>1a</b> en relación estequiométrica 1:1.....</i>	<b>24</b>
<b>2.3.3.3</b> <i>Termólisis <b>IIa</b>, en Acetato de Etilo a reflujo y en presencia de Bromoacetato de Etilo <b>1b</b> en relación estequiométrica 1:1.....</i>	<b>24</b>
<b>2.3.3.4</b> <i>Descomposición de <b>IIa</b>, en Acetato de Etilo a temperatura ambiente y en presencia de Bromoacetato de Etilo <b>1b</b> en relación estequiométrica 1:1.....</i>	<b>25</b>

2.3.3.5	Termólisis de <b>IIa</b> , en Acetato de Etilo a 42-45 °C y en presencia de bromoacetato de Etilo <b>1b</b> en relación estequiométrica 1:1.....	25
2.3.3.6	Termólisis de <b>IIa</b> , en Acetato de Etilo a reflujo y en presencia de Cloroacetato de Isopropilo en relación estequiométrica 1:1.....	26
2.3.3.7	Termólisis de <b>IIa</b> , en Acetato de Etilo a reflujo y en presencia de Bromoacetato de terbutilo en relación estequiométrica 1:1.....	27
2.3.3.8	Termólisis de <b>IIa</b> , en Benceno a reflujo y en presencia de Bromoacetato de Etilo <b>1b</b> en relación estequiométrica 1:1.....	27
2.3.3.9	Descomposición de <b>IIa</b> , en Benceno a temperatura ambiente y en presencia de Bromoacetato de Etilo <b>1b</b> en relación estequiométrica 1:1.....	28
2.3.3.10	Termólisis de <b>IIa</b> , en Acetato de Etilo a reflujo y en presencia de bromoacetato de Etilo <b>1b</b> en relación estequiométrica 1:2.....	28
<b>3.-</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>29</b>
3.1	Termólisis del iluro, <b>4a</b> , en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.....	29
3.2	Termólisis del iluro, <b>5a</b> , en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.....	32
3.3	Termólisis del iluro, <b>6a</b> , en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.....	35
3.4	Termólisis de Iluros de tipo diéster, $Ph_3P=C(CO_2R_1)CO_2R_2$ , con $R_1=R_2$ , <b>7a</b> y <b>8a</b> , en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.....	37
3.5	Descomposición del iluro, <b>4a</b> , en benceno y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.....	38
3.6	Termólisis de Iluros de fósforos del tipo $Ph_3P=C(CO_2R_1)CH_2-CO_2R_2$ , $R_1=R_2$ y $R_1 \neq R_2$ , <b>11a</b> y <b>12a</b> en benceno y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.....	39

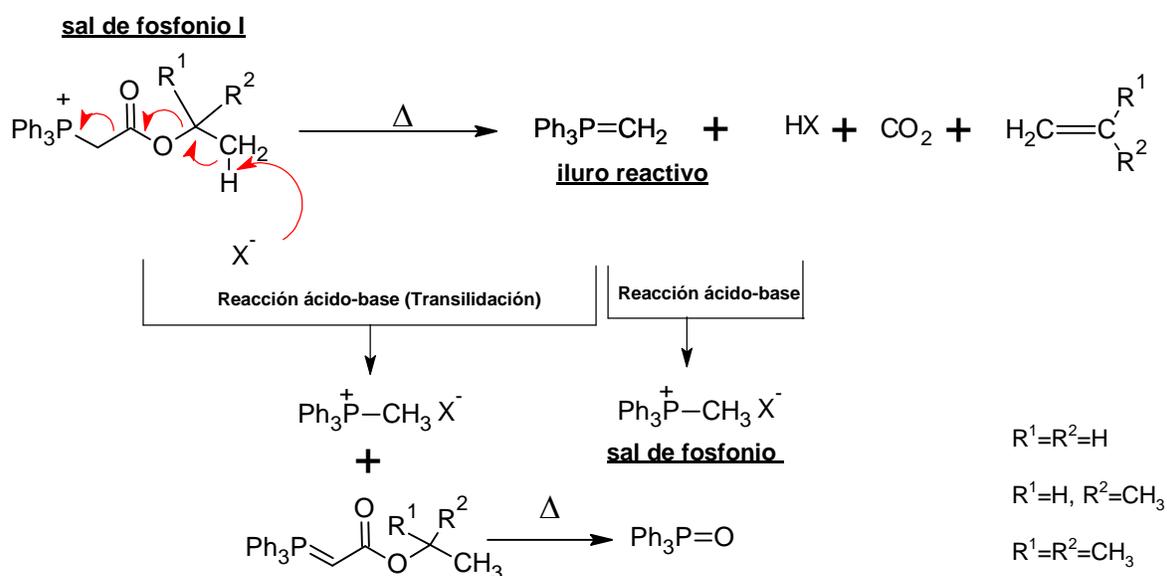
<b>3.7</b> <i>Reacción de monoesteres Iluros <math>Ph_3P=CH-CO_2R_1</math>, en presencia de 2-haloacetatos de de alquilo <math>,X-CH_2-CO_2R_2</math> , en relación estequiométrica 1:1</i> .....	40
<b>3.8</b> <i>Efecto de la temperatura en la reacción de monoesteres Iluros <math>Ph_3P=CH-CO_2R_1</math>, en presencia de 2-haloacetatos de de alquilo <math>,X-CH_2-CO_2R_2</math> , en relación estequiométrica 1:1</i> .....	42
<b>3.9</b> <i>Reacción de monoesteres Iluros <math>Ph_3P=CH-CO_2R_1</math>, en presencia de 2-haloacetatos de de alquilo <math>,X-CH_2-CO_2R_2</math> , en relación estequiométrica 1:2</i> .....	43
<b>3.10</b> <i>Iluros <math>Ph_3P=C(CO_2CH_2-CH=CH_2)CO_2CH_3</math>, <u>9</u> y <math>Ph_3P=C(CO_2CH_2-CH=CH_2)CO_2CH_2CH_3</math> <u>10</u>.</i> .....	44
<b>4. CONCLUSIONES</b> .....	46
<b>5. REFERENCIAS</b> .....	49



## 1. INTRODUCCIÓN

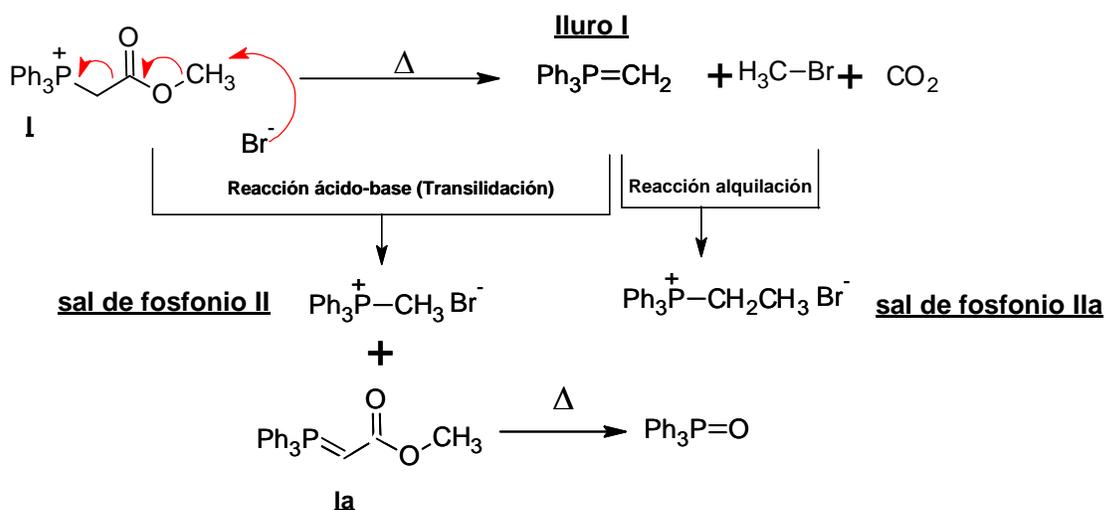
Los lluros de trifenil fósforo se destacan por su reactividad como nucleófilos y como bases. Sin embargo, sus precursores, las sales de fosfonio, no han sido tan extensivamente estudiados en Síntesis Orgánica. <sup>(1)</sup> El estudio de las sales de trifenilfosfonio especialmente aquellas que presentan en el carbono vecino al fósforo, sustituyentes electroaceptores de electrones, han revelado que estos compuestos poseen una química propia de un alto interés para la síntesis orgánica. Se ha descrito la descomposición térmica de esteres de sales de trifenilfosfonio,  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{R X}^-$  (R= alquilo, fenilo, X = halógeno), en el estado de fusión, estudiando los factores mecanísticos que determinan la termólisis. <sup>(2)</sup> Por otra parte, los cetoiluros de trifenil fósforo,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH-COR}$ , sufren termólisis a presión reducida para generar acetilenos sustituidos,  $\text{CH C-R}$ , y óxido de trifenilfosfina,  $\text{Ph}_3\text{P=O}$ .<sup>(3)</sup>

Los esteres de etilo y de igual forma de iso-propilo y ter-butilo dan cuenta del siguiente curso mecanístico para la termólisis de sales de fosfonio.<sup>(2)</sup> . **(figura1)**



**Figura 1** Mecanismo de descomposición de halogenuros de alcocarbonilmetiltrifenilfosfonio.

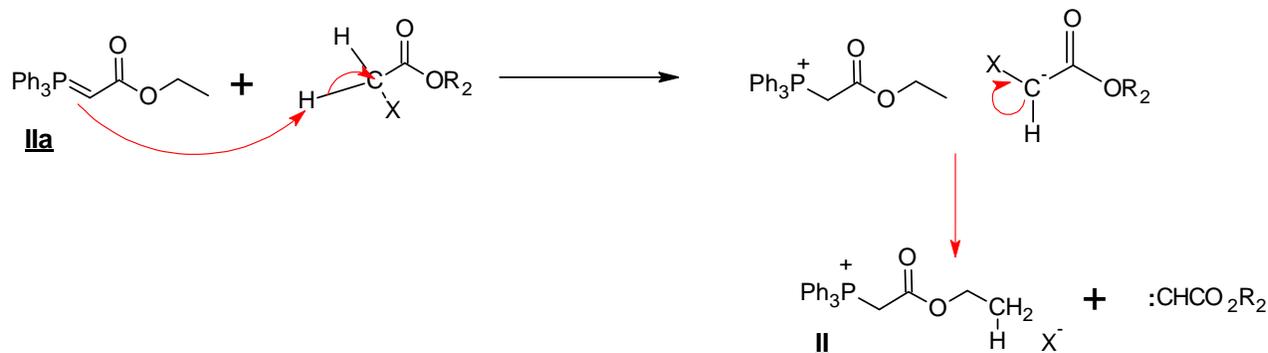
En cambio, los ésteres de metilo en las sales de fosfonio difieren en la generación de halogenuros de metilo en vez de olefinas y posteriormente en sales de etil trifenilfosfonio en lugar de trifenil metilfosfonio <sup>(2)</sup>.



**Figura 2** Mecanismo de descomposición de halogenuros de metoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio

El iluro reactivo,  $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2]$ , formado en la termólisis de las sales de fosfonio, puede interactuar con electrófilos externos como -bromo ésteres,  $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}$ . (figura 2)

Se ilustra la formación de sales de fosfonio por reacción de lluros de trifenilfósforo con  $\alpha$ -bromo esterés vía carbenos



**Figura 3** Mecanismo de formación de sales de fosfonio partir de lluros y bromoacetatos de alquilo vía  $\alpha$ -eliminación

### 1.1 OBJETIVOS GENERALES

En este trabajo, se propone estudiar la termólisis de ésteres de lluros de trifenilfósforo,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$ , en presencia de 2-haloacetatos de alquilo,  $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}$  ( $\text{X} =$  halógeno,  $\text{R} =$  alquilo). También se estudiará el comportamiento térmico de sales de trifenilfosfonio mono y disustituidas en el C, con estructuras  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R} \text{X}^-$ ;  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}(\text{CO}_2\text{R})-\text{CO}_2\text{R}' \text{X}^-$  y  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}(\text{CO}_2\text{R}'')-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}''' \text{X}^-$ , en presencia o ausencia de  $\alpha$ -halo ésteres,  $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}$ , donde  $\text{X} = \text{Br}^- \text{Cl}^-$  y  $\text{R}$  igual o diferente a  $\text{R}'$

Sera importante estudiar los factores que influyen en la transformación de la sales de trifenilfosfonio en lluros, tales como el efecto térmico (termólisis) y el de otras especies reactivas presentes en el medio de reacción (carbenos)

El Esquema 1 ilustra los posibles cursos mecanísticos para la termólisis de lluros de fósforo y de sales de fosfonio intermediarias (I y IV) de acuerdo a los antecedentes informados en la introducción



## 1.2 HIPOTESIS DE TRABAJO

El uso de altas temperaturas, un exceso de -haloésteres , empleando solventes de mediana a alta polaridad ,pueden propiciar las -eliminaciones con formación de carbenos <sup>(1)</sup> y transferencia de HBr (g)

La formación “*in situ*” de HBr (g) a partir de sales de fosfonio de ésteres de etilo , se podría evitar utilizando los ésteres de metilo,  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{-CH}_3 \text{ Br}^-$  . Por el contrario, la formación de HBr (g) se favorecerá empleando como precursor el bromohidrato de trifetilfosfina en la reacción de termólisis.



El uso de bromohidrato de trifetilfosfina permitirá usar Iluros disustituidos de trifetilfósforo estables, como precursores de las sales de fosfonio que se formaran “*in situ*” en la reacción.

## 1.3 OBJETIVOS ESPECIFICOS

El curso específico de las reacciones se estudiará mediante el control de los siguientes factores:

- Control estequiométrico dado por la relaciones molares iluro / haloéster = 1:1, o bien 2:1 o 1:2.
- Control de la temperatura a 25°C , 40-44 °C y 70-80°C.
- Naturaleza del solvente: No próticos, apolares (PhH) o de mediana polaridad ( AcOEt )

#### 1.4 PLAN DE TRABAJO

-Síntesis de ésteres de sales de trifenilfosfonio  $1^{(1)}$   $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{R} \text{ Br}^-$  (R= Me, Et, i-Pr, ter-Bu)

-Síntesis de Iluros de trifenil fosforo del tipo  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{R})-\text{CO}_2\text{R}'$  y  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{R}'')-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}'''$  por transilidación <sup>(5)</sup>.

-Síntesis del bromohidrato de trifenilfosfina ,  $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HBr}$  .

-Síntesis de diesteres de trifenilfosfonio por reacción de iluros disustituídos con  $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HBr}$  .<sup>(4)</sup>

-Estudio de reacción de Iluros del tipo A , Ej:  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$  con 2-bromoesteres,  $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Me}$ , a bajas y altas temperaturas variando las relaciones iluro/bromoester = 1:1 ; 1:2 ; en diferentes solventes de distinta polaridad (benceno, AcOEt, etc).

-Análisis estructural de los productos formados, principalmente por espectroscopia  $^1\text{H}-\text{RMN}$ . Comparación estructural de los productos con modelos estándares sintetizados por una vía sintética diferente.

#### 1.5 RESULTADOS ESPERADOS

-Obtención de evidencias mecanísticas adicionales, por estudio de los productos de reacción, para las transilidaciones que requieren el empleo de bajas temperaturas, evitando el uso de  $\alpha$ -haloésteres que actúen como precursores de carbenos a través de  $\beta$ -eliminaciones .

-La formación del bromuro de metil trifenilfosfonio,  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3 \text{ Br}^-$ , debe predominar puesto que es un producto termodinámicamente estable ,donde su precursor puede formarse tanto en solventes de mediana polaridad como en un medio apolar.

-Grupos metílenos que presentan como sustituyentes átomos o grupos de baja electroafinidad no formaran sales de fosfonio vía carbenos, aún en presencia de solventes de mediana polaridad y a temperaturas medianamente altas.

-Una relación iluro/bromoéster = 1:2 o con un mayor exceso de bromoéster debería favorecer la formación de nuevas sales de fosfonio.

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

Los materiales y métodos empleados en esta investigación se detallan a continuación:

-Los reactivos usados fueron de firma Sigma-Aldrich Co. o Merck & Co., Inc. de calidad PA o PS.

-La caracterización estructural de los compuestos sintetizados y productos de termólisis fue efectuada mediante Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Protones ( $^1\text{H}$ -RMN),

-La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Protones fue realizada en un equipo BRUKER, modelo AVANCE DRX 300, con tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. Los desplazamientos químicos (  $\delta$  ) son entregados en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en Hz. Se usa la siguiente nomenclatura para la multiplicidad de las señales: s = singulete, d = doblete, t = triplete, c =cuarteto, q = quintuplete, sex = sextuplete, dd = doble doblete, dt = doble triplete, m = multiplete, sa = señal ancha.

-Los porcentajes informados en los productos de termólisis corresponde a porcentajes relativos en la mezcla (%), los cuales fueron estimados mediante el análisis cuantitativo de los espectros  $^1\text{H}$ -RMN considerando las relaciones integrales.

-Las termólisis producen dióxido de carbono, su emisión visible durante la experiencia, fue usada para estimar el término de la descomposición.

## 2.1.- METODOLOGÍAS SINTÉTICAS

### 2.1.1.- Bromoacetato de Metilo, $Br-CH_2CO_2CH_3$ , **a** <sup>(6)</sup>.

La reacción del ácido bromo acético con metanol, en presencia de ácido sulfúrico concentrado genera el bromoéster con un 55% de rendimiento después de un calentamiento a reflujo por 8 horas y purificación.

PE: 137-140 °C /760 mm Hg.  $^1H$ -RMN ( $CDCl_3$ ): 3,84 (2H, s,  $-CH_2-$ ), 3,75 (3H, s,  $-OCH_3$ ) ppm.

### 2.1.2.- Bromoacetato de Etilo, $Br-CH_2CO_2CH_2CH_3$ , **b** <sup>(6)</sup>.

La esterificación del ácido bromo acético con etanol usando benceno como solvente y en presencia de ácido sulfúrico como catalizador se realiza eliminando el agua formada al estado de azeótropo usando una columna de Dean-Stark. La purificación se realiza según literatura con un 86% de rendimiento

PE: 152 °C / 760 mmHg.

$^1H$ -RMN ( $CDCl_3$ ): 4,12 (2H, c,  $-OCH_2-$ ,  $J = 7,1Hz$ ), 3,86 (2H, s,  $-CH_2-$ ), 1,19 (3H, t,  $-OCH_2CH_3$ ,  $J = 7,1Hz$ ) ppm.

### 2.1.3.- Bromoacetato de Alilo, $Br-CH_2CO_2CH_2CH=CH_2$ , **c**

Sobre una solución agitada de 21,85g (158 mmol) de ácido bromoacético en 25 mL de benceno anhidro se adicionan 38,8 mL (466mmol) de alcohol alílico y 0,25 mL de ácido sulfúrico concentrado, se calienta a reflujo por 8 horas en un sistema acoplado a un refrigerante y a un tubo desecador con cloruro de calcio anhidro. Una vez terminado el tiempo de reacción se lava dos veces con agua (2

x 100 mL), luego con una solución de bicarbonato de sodio al 2 % y luego una vez más con agua hasta alcanzar un pH neutro. La fase orgánica se seca con sulfato de sodio anhidro, después se filtra y el solvente se evapora en un evaporador rotatorio quedando un residuo líquido. Obteniendo así 9,8 g de Bromoacetato de Alilo (35%), que no necesita de destilación para su posterior uso

#### 2.1.4.-Bromuro de Metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio, $Ph_3P^+-CH_2CO_2CH_3 Br$ , I<sup>(7)</sup>

La reacción de trifenilfosfina con bromoacetato de metilo (**a**) usando benceno como solvente genera luego de 8 horas la sal de fosfonio (**I**) con un rendimiento del 96 % pf: 158,9-160,3 °C

<sup>1</sup>H-RMN(CDCl<sub>3</sub>): 7,96-7,65 (15H, m, Ph<sub>3</sub>P), 5,70 (2H, d, P<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-, J = 13,5), 3,62 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>) ppm.

#### 2.1.5.- Bromuro de Etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio, $Ph_3P^+-CH_2CO_2CH_2CH_3 Br$ , II<sup>(8)</sup>

La sal de fosfonio (**II**) se genera por reacción de trifenilfosfina con el bromoacetato de etilo (**b**) usando benceno como solvente con un rendimiento del 99% pf: 142,2-144,0°C/Ph-H.

<sup>1</sup>H-RMN(CDCl<sub>3</sub>): 7,71-7,42 (15H, m, Ph<sub>3</sub>P), 5,49 (2H, d, P<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>, J = 14Hz), 4,02 (c, 2H, -OCH<sub>2</sub>-, J = 7,1Hz), 1,05 (t, 3H - OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7,1Hz) ppm.

#### 2.1.6.-Bromuro de Aliloxycarbonilmetiltrifenilfosfonio, $Ph_3P^+-CH_2CO_2CH_2-CH=CH_2Br$ , III

Sobre una solución agitada de 9,26g (35,34 mmol) de trifenilfosfina en 40mL de benceno anhidro se agrega, durante 20 min, una solución de 6,0g (4,2mL;34,34 mmol) de bromoacetato de alilo (**c**) en 20 mL de benceno anhidro.

Luego de 6 hs de agitación se observa la formación de un sólido blanco, el cual es filtrado al vacío y lavado con benceno frío. El sólido es secado en estufa al vacío con una presión de 150 mbar a 25°C obteniendo 14,8 g de bromuro de aliloxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**III**) (91%) pf: 132,4-134,6°C/Ph-H.

$^1\text{H-RMN}(\text{CDCl}_3)$ : 7,98-7,62 ( m, 15H,  $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 5,78 (d, 2H,  $\text{P}^+-\text{CH}_2$ ,  $J = 14\text{Hz}$ ), 5,63 (m, 1H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $J = 17,2\text{Hz}$ ), 5,15 (dd, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $J = 17,2\text{Hz}$ ), 4,48 (dd, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $J = 10,4\text{ Hz}$  ).

**2.1.7.-Bromuro de Terbutoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio,  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 \text{Br}$ , **IV**.** (9a,9b)

A una solución agitada de 8,3 g (31,6 mmol) de trifenilfosfina en 20 mL de benceno anhidro se agrega, en un transcurso de 20 min , una solución de 6,12g (4,6mL;31,4 mmol) de bromoacetato de t-butilo en 20 mL de benceno anhidro. Luego de 8 hs de agitación el sólido formado es filtrado al vacío y lavado con benceno frío. El sólido es secado en estufa al vacío con una presión de 150 mbar a 30°C obteniendo 12g de bromuro de terbutoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IV**) (86%) pf: 178,2-178,9 °C/Ph-H.

$^1\text{H-RMN}(\text{CDCl}_3)$ : 7,68-7,43 (15H, m,  $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 5,39 (d, 2H,  $\text{P}^+-\text{CH}_2$ ,  $J = 14\text{Hz}$ ) 1,21 (s,9H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm .

**2.1.8.- Metoxicarbonilmetiltrifenilfosforano,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$ , **Ia**** (8)

El tratamiento de la sal de fosfonio **I** en un sistema bifásico agua/benceno con una solución de hidróxido de sodio al 5 % genera luego de procedimientos indicados y purificación el iluro **Ia** con un rendimiento del 72 % pf: 168-170°C / AcOEt.

$^1\text{H-RMN}(\text{CDCl}_3)$ : 7,68-7,43 (15H, m,  $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 3,54 (3H, s,  $-\text{CH}_3$ ), 2,90 (1H, a,  $=\text{CH}-$ ) ppm.

**2.1.9.- Etóxicarbonilmetilentrifenilfosforano,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , IIa <sup>(10)</sup>**

El tratamiento de la sal de fosfonio **II** en un sistema bifásico agua/benceno con una solución de hidróxido de sodio al 5 % genera luego de procedimientos indicados y purificación el iluro **IIa** con un rendimiento del 73%  
pf: 123,2-125°,4 °C / AcOEt.

**2.1.10.- Aliloxicarbonilmetilentrifenilfosforano  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ , IIIa**

Para esta síntesis se probaron dos métodos distintos

a) Reacción Ácido-Base de la sal de fosfonio con  $\text{NaHCO}_3$

A una mezcla agitada vigorosamente compuesta de 6g (13,6mmol) de bromuro de aliloxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**III**) disuelta parcialmente en 300mL de agua y 150mL de benceno se agrega lentamente (durante 20 min) una solución de carbonato ácido de sodio al 5% hasta alcanzar en la fase acuosa un pH 8-9 y se deja reaccionando 10 minutos más . La fase orgánica se separa y lava primeramente con agua, luego con una solución saturada de cloruro de sodio hasta alcanzar pH neutro; se seca con sulfato de sodio anhidro, luego se filtra y el solvente se evapora en el evaporador rotatorio, quedando un residuo oleoso ,el cual solidifica luego de enfriar durante 6 días a  $-15^\circ\text{C}$  .Este sólido se lava con éter de petróleo y se seca en estufa al vacío con una presión de 200 mbar a  $25^\circ\text{C}$ . Se obtiene así 1,35g de aliloxicarbonilmetilentrifenilfosforano, **IIIa**,(27,6%). pf: 67,8-71,9 °C / éter de petróleo.

b) Reacción Ácido-Base de la sal de fosfonio con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

A una mezcla agitada vigorosamente compuesta de 5 g (11,4 mmol) de bromuro de aliloxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**III**) disuelta en 180 mL de agua se agrega lentamente una solución de carbonato de sodio al 5% ,formándose inmediatamente una suspensión ; al seguir agregando la solución de carbonato de sodio se forman pequeñas gotas de fase orgánica que luego dan forma a una segunda fase de carácter orgánico en la parte superior. Una vez formada esta nueva fase se agregan 100 mL de benceno dejándose reaccionar por 15 minutos adicionales. La solución de carbonato de sodio posteriormente a estos 15 minutos se agrega hasta alcanzar un pH 7-8 en la fase acuosa . La fase orgánica se separa y lava primeramente con agua ,luego con una solución saturada de cloruro de sodio hasta alcanzar pH neutro, se seca con sulfato de sodio anhidro, se filtra y la solución se rotaevapora, quedando un residuo oleoso ,el cual solidifica luego de enfriar durante 6 días a -15°C .Este sólido se lava con éter de petróleo y seca en estufa al vacío con una presión de 200mbar a 25°C. Se obtienen 3g de aliloxicarbonilmetiltrifenilfosforano,**IIIa**, (74,0%). pf: 66,0-67,0 °C / Éter de petróleo.

$^1\text{H-RMN}(\text{CDCl}_3)$ : 7,98-7,62 ( m, 15H,  $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 5,83 (m, 1H,  $\text{P}=\text{CH}$ ,  $J = 15,3\text{Hz}$ ), 5,1 (dd, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $J = 17,2\text{Hz}$ ), 4,46 (dd, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $J = 10,4\text{ Hz}$  )

#### **2.1.11.-Terbutoxicarbonilmetiltrifenilfosforano $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,**IVa**<sup>(9a,11)</sup>**

Sobre una mezcla agitada vigorosamente compuesta de 12g (61,8mmol) de bromuro de terbutoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IV**) disuelto en 400mL de agua y 200mL de benceno se agrega lentamente una solución de hidróxido de sodio al 5% hasta alcanzar en la fase acuosa un pH 8-9 y se deja reaccionando luego de alcanzado el pH, 25 min más. La fase orgánica se separa y lava primero con agua con una solución saturada de cloruro de sodio hasta alcanzar la neutralidad, se seca con sulfato de sodio anhidro, luego se filtra y evapora en el evaporador rotatorio. El sólido obtenido se lava con éter de petróleo y seca en estufa al vacío con una presión de 100mbar a 40°C. Se recrystaliza en acetato de etilo y se

obtiene 8,54g de terbutoxicarbonilmetilentrifenilfosforano (86%). pf: 152,0-155,2°C / AcOEt.

$^1\text{H-RMN}(\text{CDCl}_3)$ : 7,65-7,25 (15H, m, Ph<sub>3</sub>P), 3,1 (1H, sa, P=CH- ), 1,1 (9H, s, -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

#### 2.1.12. Bromohidrato de trifenilfosfina ,Ph<sub>3</sub>PHBr.<sup>(12)</sup>

Una suspensión agitada de 38,21 g (145,7mmol) de trifenilfosfina en 70,73 g (874,0 mmol; 100 mL) de ácido bromhídrico (47%;  $\rho = 1,5\text{g/mL}$ ) es calentada y agitada durante 5 min. a 70°C, al inicio de la reacción se forma una costra en la superficie de la suspensión, la cual es disgregada y luego disuelta en el transcurso del calentamiento. La solución obtenida es extraída con cloroformo (3x 100 mL), secada con sulfato de sodio anhidro, filtrada y evaporada en el evaporador rotatorio obteniendo un sólido que se lava con acetato de etilo caliente obteniendo 30,2 g de bromohidrato de trifenilfosfina de pureza adecuada para usos posteriores.

Rendimiento de reacción: 60%

PF: 193,2 – 194,5°C

## 2.2.- MÉTODO GENERAL PARA LA OBTENCIÓN DE ILUROS DE FOSFORO , DISUSTITUÍDOS.

### 2.2.1.- Síntesis de Iluros de tipo diéster (di-(alcoxicarbonil) metilidentrifenilfosforano), $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{R}_1)\text{CO}_2\text{R}_2$ , con $\text{R}_1=\text{R}_2$ ó $\text{R}_1 \neq \text{R}_2$ .

Los iluros disustituídos se preparan por reacción de transilidación, del iluro  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$ ,  $\text{R}=\text{alquilo}$  o  $\text{arilo}$ , usando benceno anhidro como solvente, y el correspondiente cloroformiato de alquilo (etilo o metilo) a temperatura ambiente y bajo atmósfera inerte, con agitación durante períodos de tiempo que variaron entre 6 y 8 hs. Luego de este lapso de tiempo se separo un sólido, correspondiente a la sal de fosfonio  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R} \text{Cl}^-$ , y el solvente filtrado se rotaevapora dando como residuo un sólido o aceite. La recristalización en  $\text{AcOEt} / \text{n-Hex}$  (1:1) da como resultado el iluro disustituído.

A continuación se muestra la caracterización de lo iluros disustituídos:

#### 2.2.1.1.1-Metoxycarbonil-1-Etoxicarbonilmetilidentrifenilfosforano,<sup>(13,14)</sup>

$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , **4a** este iluro se sintetiza por reacción del iluro **Ila**  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , con cloroformiato de metilo de acuerdo al método general descrito con un 67% de rendimiento.

pf: 122,3,8-123,70 °C /  $\text{AcOEt} / \text{n-Hex}$  (1:1),  $^1\text{H-RMN}(\text{CDCl}_3)$ : 7,46-7,79 (m, 15H,  $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 3,86 (c, 2H,  $-\text{OCH}_2-\text{CH}_3$ ,  $J = 7,2\text{Hz}$ ), 3,42 (s, 1H,  $-\text{OCH}_3$ ) 0,78 (t, 3H,  $\text{OCH}_2-\text{CH}_3$ ,  $J = 7,2\text{Hz}$ )

#### 2.2.1.2.1-Terbutoxycarbonil-1-etoxycarbonilmetilidentrifenilfosforano,<sup>(15,16)</sup>

$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , **5a** este iluro se sintetiza por reacción del iluro **Iva**  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , con cloroformiato de etilo de acuerdo al método general con un 59% de rendimiento.

Pf: 138-139°C /AcOEt: Hexano 1:1  $^1\text{H-RMN}(\text{CDCl}_3)$ : 7,46-7,80 (m, 15H,  $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 3,87 (c, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{-CH}_3$ ,  $J = 7,2\text{Hz}$ ), 1,05 (s, 9H,  $\text{C-CH}_3$ ) 0,90 (t, 3H,  $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$ ,  $J = 7,2\text{Hz}$ )

**2.2.1.3. 1-Terbutoxicarbonil-1-metoxicarbonilmetilidentrifenilfosforano,**<sup>(15,16)</sup>

$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , **6a** este iluro se sintetiza por reacción del iluro **IVa**  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH-CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , con cloroformiato de metilo de acuerdo al método general con un 69% de rendimiento.

Pf: 185-187°C /AcOEt: Hexano 1:1  $^1\text{H-RMN}(\text{CDCl}_3)$ : 7,46-7,80 (m, 15H,  $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 3,87 (c, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{-CH}_3$ ,  $J = 7,2\text{Hz}$ ), 1,05 (s, 9H,  $\text{C-CH}_3$ ) 0,90 (t, 3H,  $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$ ,  $J = 7,2\text{Hz}$ )

**2.2.1.4 Dimetoxicarbonilmetilidentrifenilfosforano,**  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$ , **7a**<sup>(13,16)</sup> este iluro se sintetiza por reacción del iluro **la**  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH-CO}_2\text{CH}_3$ , con cloroformiato de metilo según el método general con un 67% de rendimiento.

Pf: 189-191°C / AcOEt:Hexano ; 1:1  $^1\text{H-RMN}(\text{CDCl}_3)$ : 7,45-7,76 (m, 15H,  $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 1,84 (t, 6H,  $\text{O-CH}_3$ ,  $J = 7,2\text{Hz}$ )

**2.2.1.5 Dietoxicarbonilmetilidentrifenilfosforano,**  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , **8a**<sup>(16,17)</sup> este iluro se sintetiza por reacción del iluro **IIa**  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , con cloroformiato de etilo empleando el método general con un rendimiento del 58%

Pf 95-98°C / AcOEt:Hexano ; 1:1  $^1\text{H-RMN}(\text{CDCl}_3)$ : 7,46-7,80 (m, 15H,  $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 3,87 (c, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{-CH}_3$ ,  $J = 7,2\text{Hz}$ ), 1,05 (s, 9H,  $\text{C-CH}_3$ ) 0,90 (t, 3H,  $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$ ,  $J = 7,2\text{Hz}$ )

**2.2.1.6 1-Aliloxicarbonil-1-Metoxicarbonilmetilidentrifenilfosforano,**

$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2)\text{CO}_2\text{CH}_3$ , **9a** este iluro se obtuvo por transilidación del iluro **IIIa** con cloroformiato de alquilo de acuerdo al método general con un 78% de rendimiento; el producto es un líquido amarillo.

$^1\text{H-RMN}(\text{CDCl}_3)$ : 7,42-7,75 (15H, m,  $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 5,47 (1H, m(ddt),  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $J = 17,2\text{Hz}$ ,  $5,8\text{Hz}$  y  $J=10,4\text{Hz}$ ), 4,97 (2H, ddd,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $J = \text{Hz}$ ), 4,25 (2H, dd,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 3,36 (3H, s,  $\text{O}-\text{CH}_3$ )

#### 2.2.1.7 1-Aliloxicarbonil-1- etoxicarbonilmetilidentrifenilfosforano,

$\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , **10a** este iluro se obtuvo por la reacción del iluro **IIIa** con el correspondiente cloroformiato de alquilo a través de una transilidación con un **86%** de rendimiento. El producto es un líquido oleoso amarillo que no solidifica por enfriamiento o al ser tratado con éter de petróleo

$^1\text{H-RMN}(\text{CDCl}_3)$ : 7,46-7,82 (15H, m,  $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 5,62 (1H, m,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $J = 17,2\text{Hz}$ ), 5,15 (2H, dd,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $J = 17,2 \text{ Hz}$ ), 4,45 (2H, dd,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $J = 4 \text{ Hz}$ ), 3,89 (2H,c,  $\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J=7,2 \text{ Hz}$ ), 0,87 (3H, t,  $\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J=7,2 \text{ Hz}$ )

#### 2.2.2.- Síntesis de Iluros mono "ilidic" diéster del tipo $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{R}_1)\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}_2$ , con $\text{R}_1=\text{R}_2$ y $\text{R}_1 \neq \text{R}_2$ .

Los Iluros disustituídos *2-trifenilfosforanilidensuccinato de Dietilo*,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , **11a** y *2-(1-metoxicarbonilmetil)-2-trifenilfosforanilidenacetato de t-butilo*,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2-t\text{-Bu})-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ , **12a** se sintetizaron a partir de los Iluros **IIa** y **IVa** con los respectivos bromo ésteres **b** y **a** en AcOEt a  $42-45^\circ\text{C}$  respectivamente con rendimientos. 45 y 98% respectivamente <sup>(18,19)</sup>.

## 2.3 TERMÓLISIS.

### 2.3.1 Termólisis de Iluros del tipo diéster , (di-(alcoxicarbonil) metilidentrifenilfosforano), $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{R}_1)\text{CO}_2\text{R}_2$ , con $\text{R}_1=\text{R}_2$ ó $\text{R}_1 \neq \text{R}_2$ .

**2.3.1.1.-** Termólisis del 1-Metoxicarbonil-1-Etoxicarbonilmetilidentrifenilfosforano,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  **4a**, en benceno a reflujo y en presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.

En un balón acoplado a un condensador, y provisto de agitación magnética, se disuelven 0,5 g (1,23 mmol) del iluro **4a** en 70 mL de benceno anhidro. A dicha solución se le agregan de una sola vez 0,42 g (1,23 mmol) de bromohidrato de trifenilfosfina formándose una suspensión . La mezcla de reacción es calentada a reflujo durante 2 hrs, durante este periodo se observa que luego de aproximadamente 5 minutos de calentamiento la suspensión se convierte en una solución , para luego de unos pocos minutos volver a aparecer una suspensión la cual burbujea .Una vez terminada la reacción la suspensión se deja enfriar y el sólido es filtrado, lavado con éter etílico y secado en estufa al vacío a una presión de 100 mbar para obtener 0,32 g de un sólido. La solución bencénica fue evaporada en evaporador rotatorio obteniendo un residuo líquido. La investigación del residuo líquido no permite obtener resultados estructurales.

Se obtiene que el sólido corresponde a una mezcla dilucidada por espectroscopia  $^1\text{H}$ -RMN .Constituida por:

-51,5% de Bromuro de Etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio,  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \text{Br}^-$ , **II** .

- 13,7% de bromuro de Metoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3 \text{Br}^-$ , **I**.

-18,5% de bromuro de metil trifenilfosfonio , $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_3 \text{Br}^-$  .

-16,3% de óxido de trifenilfosfina,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  , cuya estructura se asume por diferencia de los protones aromáticos.

**2.3.1.2.-** *Descomposición del 1-Metoxicarbonil-1-Etoxicarbonilmetiliditriphenilfosforano,  $Ph_3P=C(CO_2CH_3)CO_2CH_2CH_3$  **4a**, en benceno y presencia de bromohidrato de triphenilfosfina , sin calentamiento.*

En un balón unido a un condensador, provisto de agitación magnética, se disuelven 0,5 g (1,23 mmol) del iluro **4** en 70 mL de benceno anhidro. A dicha solución se le agregan de una sola vez 0,42 g (1,23 mmol) de bromohidrato de triphenilfosfina formándose una suspensión . La reacción es agitada durante 2 h. Una vez terminada la reacción la suspensión se deja enfriar y se filtra un sólido pastoso de difícil manejo, el cual desprende gases y delicua en el ambiente, debido a su difícil manejo no se logra caracterizar vía RMN y se le hace pruebas cualitativas de pH de los gases desprendidos y Test de Beilstein para probar la posible existencia de una sal de fosfonio, obteniéndose resultados positivos, pero no concluyentes de que se obtiene la sal de fosfonio **4**.

**2.3.1.3.-** *Termólisis del 1-Terbutoxicarbonil-1etoxicarbonilmetiliditriphenilfosforano,  $Ph_3P=C(CO_2Et)CO_2C(CH_3)_3$ , **5a** en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de triphenilfosfina.*

En un balón acoplado a un condensador, provisto de agitación magnética, se disuelven 0,25 g (0,55 mmol) del iluro **5a** en 35 mL de benceno anhidro. A dicha solución se le agregan de una sola vez 0,19 g (0,55 mmol) de bromohidrato de triphenilfosfina formándose una suspensión . La reacción es calentada a reflujo durante 2 hrs, durante este periodo se observa que luego de aproximadamente 5 minutos de calentamiento la suspensión se convierte en una solución , para luego de pocos minutos volver a aparecer una suspensión la cual burbujea .Una vez terminada la reacción la suspensión se deja enfriar y el sólido es filtrado, lavado con éter y secado en estufa al vacío a una presión de 100 mbar para obtener 0,20 de sólido. La solución bencénica fue evaporada en evaporador rotatorio obteniendo un residuo líquido. La investigación del residuo líquido no permite obtener resultados estructurales.

Se obtiene que el sólido corresponde a una mezcla dilucidada por espectroscopia  $^1\text{H}$ -RMN. Constituida por:

- 3,3% de Bromuro de Terbutoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio,  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$ , **IV** .
- 85,4% de Bromuro de Etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{CO}_2 \text{CH}_2\text{CH}_3 \text{Br}^-$ , **II**.
- Trazas de Bromuro de metil trifenilfosfonio , $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3 \text{Br}^-$  .
- 11,3% de Óxido de trifenilfosfina,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  .

**2.3.1.4.-Termólisis de 1-Terbutoxicarbonil-1-metoxicarbonilmetilidentrifenilfosforano,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , **6a** en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.**

En un balón provisto de un condensador, y de agitación magnética, se disuelven 0,27 g (0,62 mmol) del iluro **6a** en 35 mL de benceno anhidro. A dicha solución se le agregan de una sola vez 0,21 g (0,62 mmol) de bromohidrato de trifenilfosfina formándose una suspensión. La reacción es sometida a un calentamiento a reflujo durante 2 hrs, durante este periodo se observa que luego de aproximadamente 5 minutos de calentamiento la suspensión genera una solución , para luego de pocos minutos volver a aparecer una suspensión la cual burbujea .Una vez terminada la reacción la suspensión se deja enfriar y el sólido es filtrado, lavado con éter etílico y secado en estufa al vacío a una presión de 100 mbar para obtener 0,20 g de sólido. La solución bencénica filtrada fue evaporada en evaporador rotatorio obteniendo un residuo líquido.

Mediante espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN se obtiene que el sólido corresponde a una mezcla de

- 6,0% de Bromuro de Terbutoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$ , **IV** .
- 76,0% de Bromuro de Metoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3 \text{Br}^-$ , **I**.

-Trazas de Bromuro de metil trifenilfosfonio,  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3 \text{Br}^-$ .

-18% de Óxido de trifenilfosfina,  $\text{Ph}_3\text{P=O}$ .

**2.3.1.5.** -*Termólisis de Dimetoxicarbonilmetilidentrifenilfosforano,  $\text{Ph}_3\text{P=C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$ , **7a** en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.*

En un balón acondicionado a un condensador, provisto de agitación magnética, se disuelven 0,26 g (0,66 mmol) del iluro **7a** en 35mL de benceno anhidro. A dicha solución se le agregan de una sola vez 0,23g (0,66 mmol) de bromohidrato de trifenilfosfina formándose una suspensión. La mezcla de reacción es calentada a reflujo durante 2 h, durante este periodo se observa que luego de aproximadamente 5 minutos de calentamiento la suspensión se convierte en una solución, para luego de pocos minutos volver a aparecer una suspensión la cual burbujea. Una vez terminada la reacción la suspensión se deja enfriar y el sólido es filtrado, lavado con éter y secado en estufa al vacío a una presión de 100 mbar para obtener 0,15 g de sólido. La solución bencénica fue evaporada en evaporador rotatorio obteniendo un residuo líquido.

Mediante espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN se obtiene que el sólido corresponde a un:

100% de Bromuro de Metoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio,  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3 \text{Br}^-$ , **1**.  
.Además caracterizado por su punto de fusión.

### 2.3.1.6.-Termólisis del

*Dietoxicarbonimetilidtrifenilfosforano,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , **8a** en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina.*

En un balón acoplado a un condensador, provisto de agitación magnética, se disuelven 0,26 g (0,62 mmol) del iluro **8a** en 35 mL de benceno anhidro. A dicha solución se le agregan de una sola vez 0,21 g (0,62 mmol) de bromohidrato de trifenilfosfina formándose una suspensión. La reacción es calentada a reflujo durante 2 h, durante este periodo se observa que luego de aproximadamente 5 minutos de calentamiento la suspensión se convierte en una solución, para luego de pocos minutos volver a aparecer una suspensión la cual burbujea. Una vez terminada la reacción la suspensión se deja enfriar y el sólido es filtrado, lavado con éter y secado en estufa al vacío a una presión de 100mbar para obtener 0,11 g de sólido. La solución bencénica fue evaporada en evaporador rotatorio obteniendo un residuo líquido.

Mediante espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN se obtiene que el sólido corresponde a:

-100% de Bromuro de Etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio,  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3 \text{ Br}^-$ , **1**, también caracterizado por su punto de fusión.

No fue posible estudiar estructuralmente el residuo líquido.

### 2.3.2 Termólisis de Iluros mono “ilidic” diéster del tipo $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{R}_1)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}_2$ , con $\text{R}_1=\text{R}_2$ y $\text{R}_1 \neq \text{R}_2$ .

#### 2.3.2.1 Termólisis del 2-trifenilfosforaniliden succinato de Dietilo, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , **11a**, en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina

En un equipo seco ,consistente en un balón conectado a un condensador, y provisto de agitación magnética, se disuelven (0,92 mmol) del iluro **11a** en 60 mL de benceno anhidro. A dicha solución se le agregan de una sola vez (0,92 mmol) de bromohidrato de trifenilfosfina formándose una suspensión . La reacción es calentada a reflujo durante 2 h, durante este periodo se observa que luego de aproximadamente 5 minutos de calentamiento la suspensión se convierte en una solución , para luego de pocos minutos volver a aparecer una suspensión la cual burbujea .Una vez terminada la reacción la suspensión se deja enfriar y el sólido es filtrado, lavado con éter y secado en estufa al vacío a una presión de 100mbar para obtener 0,18 g de sólido. La solución bencénica fue evaporada en evaporador rotatorio obteniendo un residuo líquido.

Mediante espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN se obtiene que el sólido (I) corresponde a una mezcla de:

-87% de Bromuro de Etoxicarboniletitrifenilfosfonio,  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \text{Br}^-$ ,

-13% de óxido de trifenilfosfina,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  .

#### 2.3.2.2 Termólisis del 2-(1-metoxicarbonilmetil)-2-trifenilfosforanilidenacetato de t-butilo, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{-t-Bu})\text{-CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ **12a**, en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina

En un equipo seco ,consistente en un balón acoplado a un condensador, provisto de agitación magnética, se disuelven (0,92 mmol) del iluro **12a** en 70 mL de benceno anhidro. A dicha solución se le agregan de una sola vez (0,92 mmol) de bromohidrato de trifenilfosfina formándose una suspensión. La reacción es

calentada a reflujo durante 2 h, durante este periodo se observa que luego de aproximadamente 5 minutos de calentamiento la suspensión se convierte en una solución, para luego de pocos minutos volver a aparecer una suspensión la cual burbujea. Una vez terminada la reacción la suspensión se deja enfriar y el sólido es filtrado, lavado con éter etílico y secado en estufa al vacío a una presión de 100 mbar para obtener 0,16 g de sólido. La solución bencénica fue evaporada en evaporador rotatorio obteniendo un residuo líquido.

Mediante espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN se obtiene que el sólido (I) corresponde a un:

- 78% de Bromuro de Metoxicarbonil-trifenilfosfonio,  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3 \text{Br}^-$ ,
- 22% de óxido de trifenilfosfina,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ .

### 2.3.3 Termólisis de monoésteres iluros $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}_1$ , en presencia de 2-haloacetatos de alquilo $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}_2$

**2.3.3.1** *Termólisis de Etoxicarbonilmetil-trifenilfosforano,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , **Ila**, en Acetato de Etilo a reflujo y en presencia de bromoacetato de metilo **a** en relación estequiométrica 1:1.*

En un equipo seco, consistente en un balón conectado a un condensador, provisto de agitación magnética, se disuelven 1,61 g (10,6 mmol, 1 mL) de bromoacetato de metilo **a** en 10 mL de acetato de etilo seco y destilado. A dicha solución en caliente se le agregan en un transcurso de 40 min una solución de 3,7 g (10,6 mmol) de Etoxicarbonilmetil-trifenilfosforano **Ila**, en 85 mL de Acetato de Etilo seco y destilado. La reacción es calentada a reflujo durante 8 hrs, durante el transcurso del calentamiento se observa la aparición de un sólido. Una vez terminada la reacción la suspensión se deja enfriar y el sólido es filtrado, lavado con éter y secado en estufa al vacío a una presión de 100 mbar para obtener 0,9 g de sólido.

Mediante espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN se obtiene que el sólido corresponde a

-75,3% de metil trifenilfosfonio , $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3 \text{Br}^-$  .

-24,7% a Bromuro de metoxycarboniletiltrifenilfosfonio  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3\text{Br}^-$

**2.3.3.2** *Termólisis de Etoxicarbonilmetilentrifenilfosforano,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , **Ila**, en Acetato de Etilo a 42-45 °C y en presencia de bromoacetato de metilo **a** en relación estequiométrica 1:1.*

En un equipo seco, consistente en un balón acoplado a un condensador, un termómetro y provisto de agitación magnética, se disuelven 0,87 g (5,72 mmol, 0,54 mL) de bromoacetato de metilo **a** en 10 mL de acetato de etilo. A dicha solución se le agregan mediante un embudo de adición a presión constante , una solución de 2 g (5,72 mmol) de Etoxicarbonilmetilentrifenilfosforano **Ila**, en 85 mL de Acetato de Etilo ,en un transcurso de 40 min .La reacción es calentada a 42-45 °C durante 8 hrs, durante el transcurso del calentamiento se observa la aparición de un sólido. Una vez terminada la reacción la suspensión se deja enfriar y el sólido es filtrado, lavado con hexano y secado en estufa al vacío a una presión de 100 mbar para obtener 1 g de sólido

Mediante espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN se obtiene que el sólido corresponde a

-69,2% de Bromuro de metil trifenilfosfonio , $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3 \text{Br}^-$  .

-14,1 % de Bromuro de etoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{CO}_2 \text{CH}_2\text{CH}_3\text{Br}^-$   
**II.**

-16,7% de Bromuro de metoxycarboniletiltrifenilfosfonio  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3\text{Br}^-$

**2.3.3.3** *Termólisis de Etoxicarbonilmetilentrifenilfosforano,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , **Ila**, en Acetato de Etilo a reflujo y en presencia de Bromoacetato de Etilo **b** en relación estequiométrica 1:1.*

En un equipo seco, consistente en un balón provisto de un condensador, y de agitación magnética, se disuelven 1,63 g (9,7 mmol, 1 mL) de bromoacetato de

etilo **b** en 10 mL de acetato de etilo seco y destilado. A dicha solución en caliente se le agregan en un transcurso de 40 min una solución de 3,4 g (9,7 mmol) de Etoxicarbonilmetiltrifenilfosforano **IIa**, en 85 mL de Acetato de Etilo seco y destilado. La reacción es calentada a reflujo durante 8 hrs, durante el transcurso del calentamiento se observa la aparición de un sólido. Una vez terminada la reacción la suspensión se deja enfriar y el sólido es filtrado, lavado con éter etílico y secado en estufa al vacío a una presión de 100 mbar para obtener 1 g de sólido. Mediante espectroscopia de  $^1\text{H}$ -RMN se obtiene que el sólido corresponde a -70,2% de Bromuro de metil trifenilfosfonio,  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3\text{Br}^-$ . -28,4% a Bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio,  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{Br}^-$ , **II**.

**2.3.3.4** *Descomposición de Etoxicarbonilmetiltrifenilfosforano,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , **IIa**, en Acetato de Etilo a temperatura ambiente y en presencia de Bromoacetato de Etilo **b** en relación estequiométrica 1:1.*

Se realiza el procedimiento modificando **2.3.3.2** con adición rápida del iluro sobre el bromoacetato de Etilo y se deja reaccionar; a los 15 min se observa aparición de sólido e inmediatamente se detiene reacción y filtra, obteniendo 2 g de solido que por  $^1\text{H}$ -RMN y punto de fusión se identifican como 100% Bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{Br}^-$ , **II**

**2.3.3.5** *Termólisis de Etoxicarbonilmetiltrifenilfosforano,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , **IIa**, en Acetato de Etilo a 42-45 °C y en presencia de bromoacetato de Etilo **b** en relación estequiométrica 1:1.*

En un equipo seco, constituido por un balón acoplado a un condensador, un termómetro y provisto de agitación magnética, se disuelven 1,63g (9,7 mmol, 1 mL) de bromoacetato de etilo **b** en 10 mL de acetato de etilo. A dicha solución se le agregan mediante un embudo de adición a presión constante, una solución de

3,4g (9,7mmol) de Etoxicarbonilmetiltrifenilfosforano **IIa**, en 50 mL de Acetato de Etilo ,en un transcurso de 40 min .La reacción es calentada A 42-45° C durante 8 h, durante el transcurso del calentamiento se observa la aparición de un sólido. Una vez terminada la reacción la suspensión se deja enfriar y el sólido es filtrado, lavado con hexano y secado en estufa al vacío a una presión de 100mbar para obtener 0,42 g de sólido.

Mediante espectroscopia de <sup>1</sup>H-RMN se obtiene que el sólido corresponde a

-70% de Bromuro de metil trifenilfosfonio ,Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub> Br<sup>-</sup> .

-13 % de Bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>Br<sup>-</sup>II

-17% de Bromuro de etoxicarboniletiltrifenilfosfonio,

Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>Br<sup>-</sup> .

**2.3.3.6** *Termólisis de Etoxicarbonilmetiltrifenilfosforano, Ph<sub>3</sub>P=CHCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, IIa, en Acetato de Etilo a reflujo y en presencia de Cloroacetato de Isopropilo en relación estequiométrica 1:1.*

En un equipo seco , consistente en un balón unido a un condensador, provisto de agitación magnética, se disuelven 1,0 g (7 mmol, 0,92 mL) de cloroacetato de isopropilo en 60 mL de acetato de etilo seco y destilado. A dicha solución en caliente se le agregan en un transcurso de 40 min una solución de 2,44 g (7 mmol) de Etoxicarbonilmetiltrifenilfosforano **IIa**, en 10 mL de Acetato de Etilo seco y destilado. La reacción es calentada a reflujo durante 8 hrs, durante el transcurso del calentamiento se observa la aparición de un sólido. Una vez terminada la reacción la suspensión se deja enfriar y el sólido es filtrado, lavado con éter etílico y secado en estufa al vacío a una presión de 100 mbar para obtener 1g de sólido.

Mediante espectroscopia de <sup>1</sup>H-RMN se obtiene que el sólido corresponde a

-40,2% de Bromuro de metil trifenilfosfonio ,Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub> Br<sup>-</sup> .

-59,8% a Bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>Br<sup>-</sup>II .

**2.3.3.7** *Termólisis de Etoxicarbonilmetilentrifenilfosforano,  $Ph_3P=CHCO_2CH_2CH_3$ , Ila, en Acetato de Etilo a reflujo y en presencia de Bromoacetato de terbutilo en relación estequiométrica 1:1*

En un equipo seco , consistente en un balón acoplado a un condensador, provisto de agitación magnética, se disuelven 1,0 g (5,5 mmol, 1,4mL) de cloroacetato de isopropilo en 60 mL de acetato de etilo seco y destilado. A dicha solución en caliente se le agregan en un transcurso de 40 min una solución de 1,92 g (5,5 mmol) de Etoxicarbonilmetilentrifenilfosforano **Ila**, en 10 mL de Acetato de Etilo seco y destilado. La reacción es calentada a reflujo durante 8h, durante el transcurso del calentamiento se observa la aparición de un sólido. Una vez terminada la reacción la suspensión se deja enfriar y el sólido es filtrado, lavado con éter y secado en estufa al vacío a una presión de 100 mbar para obtener 0,6 g de sólido

Mediante espectroscopia de  $^1H$ -RMN se obtiene que el sólido corresponde a

-61,6% de Bromuro metil trifenilfosfonio , $Ph_3P^+-CH_3 Br^-$  .

-38,4% a Bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio  $Ph_3P^+-CH_2-CO_2 CH_2CH_3Br^-$ , **II**.

**2.3.3.8** *Termólisis de Etoxicarbonilmetilentrifenilfosforano,  $Ph_3P=CHCO_2CH_2CH_3$ , Ila, en Benceno a reflujo y en presencia de Bromoacetato de Etilo b en relación estequiométrica 1:1*

Se realiza el procedimiento según **2.3.3.2** obteniendo 2 g de solido que por  $^1H$ -RMN y punto de fusión se identifican como 100% Bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio  $Ph_3P^+-CH_2-CO_2 CH_2CH_3Br^-$ , **II**

**2.3.3.9** *Descomposición de Etoxicarbonilmetiltrifenilfosforano,  $Ph_3P=CHCO_2CH_2CH_3$ , **Ila**, en Benceno a temperatura ambiente y en presencia de Bromoacetato de Etilo **b** en relación estequiométrica 1:1*

Se realiza el procedimiento según **2.3.3.5** obteniendo 1,8 g de solido que por  $^1H$ -RMN y punto de fusión se identifican como 100% Bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio  $Ph_3P^+-CH_2-CO_2CH_2CH_3Br^-$ , **II**

**2.3.3.10** *Termólisis de Etoxicarbonilmetiltrifenilfosforano,  $Ph_3P=CHCO_2CH_2CH_3$ , **Ila**, en Acetato de Etilo a reflujo y en presencia de bromoacetato de Etilo **b** en relación estequiométrica 1:2*

En un equipo seco, conformado por un balón acoplado a un condensador, un termómetro y provisto de agitación magnética, se disuelven 1,63 g (9,7 mmol, 1 mL) de bromoacetato de etilo **b** en 10 mL de acetato de etilo. A dicha solución se le agregan mediante un embudo de adición a presión constante, una solución de 1,7 g (4,85 mmol) de Etoxicarbonilmetiltrifenilfosforano **Ila**, en 50 mL de Acetato de Etilo, en un transcurso de 40 min. La reacción es calentada a reflujo durante 8h, durante el transcurso del calentamiento se observa la aparición de un solido. Una vez terminada la reacción la suspensión se deja enfriar y el sólido es filtrado, lavado con hexano y secado en estufa al vacío a una presión de 100 mbar para obtener 0,3 g de sólido

Mediante espectroscopia de  $^1H$ -RMN se obtiene que el sólido corresponde a

-71,4% de Bromuro de metil trifenilfosfonio,  $Ph_3P^+-CH_3 Br^-$ .

-28,6 %de Bromuro de etoxicarboniletiltrifenilfosfonio,  $Ph_3P^+CH_2CH_2CO_2CH_2CH_3Br^-$

### 3.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN .

#### 3.1 Termólisis del iluro, **4a**, en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina

La termólisis del iluro **4a** bajo estas condiciones se realiza para corroborar la formación de la sal **4** y los iluros **Ia** y **IIa** como intermediarios en el curso mecanístico de la descomposición térmica, además de analizar la competencia mecanística presente en la etapa de ataque del anión sobre los fragmento alcoxycarbonil presentes en el sistema.

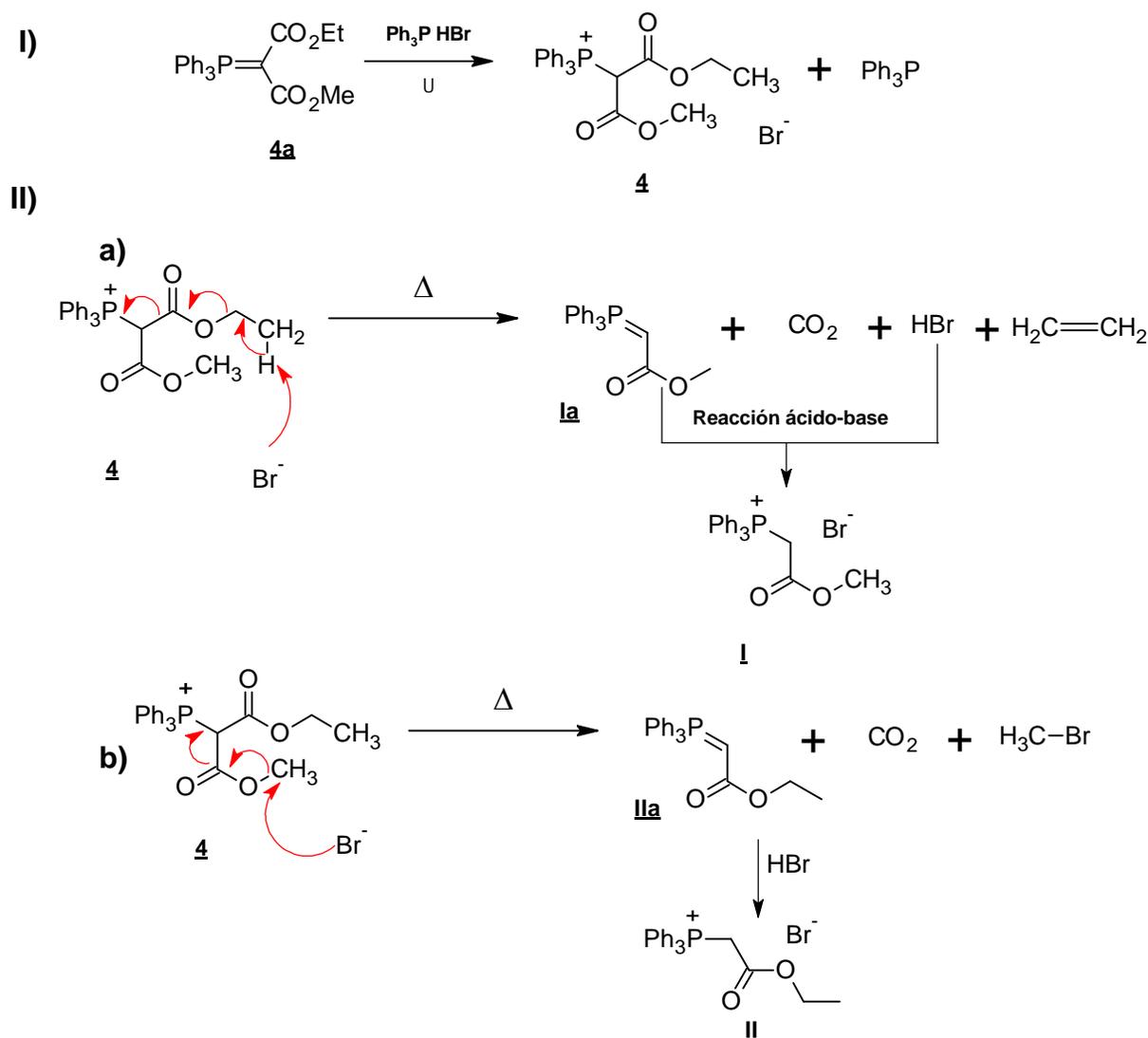


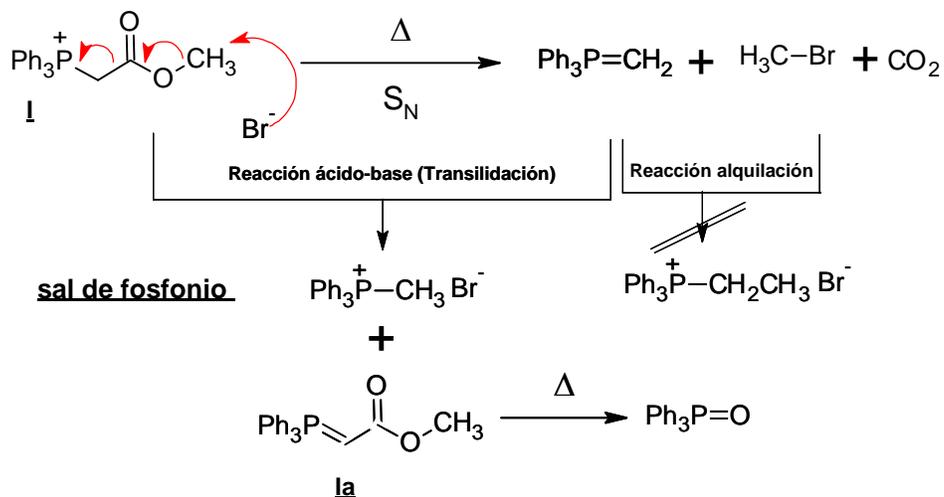
Figura 4 Curso mecanístico postulado para la descomposición térmica de la sal de fosfonio **4**

Como se observa en la figura 4 en una primera *etapa, I*), el iluro **4a** reacciona con el ácido bromhídrico, liberado por el bromohidrato de trifenilfosfina <sup>(12)</sup>, para formar la sal de fosfonio **4** “*in situ*”, posteriormente esta sal de fosfonio puede seguir dos rutas mecanísticas diferentes para su descomposición.

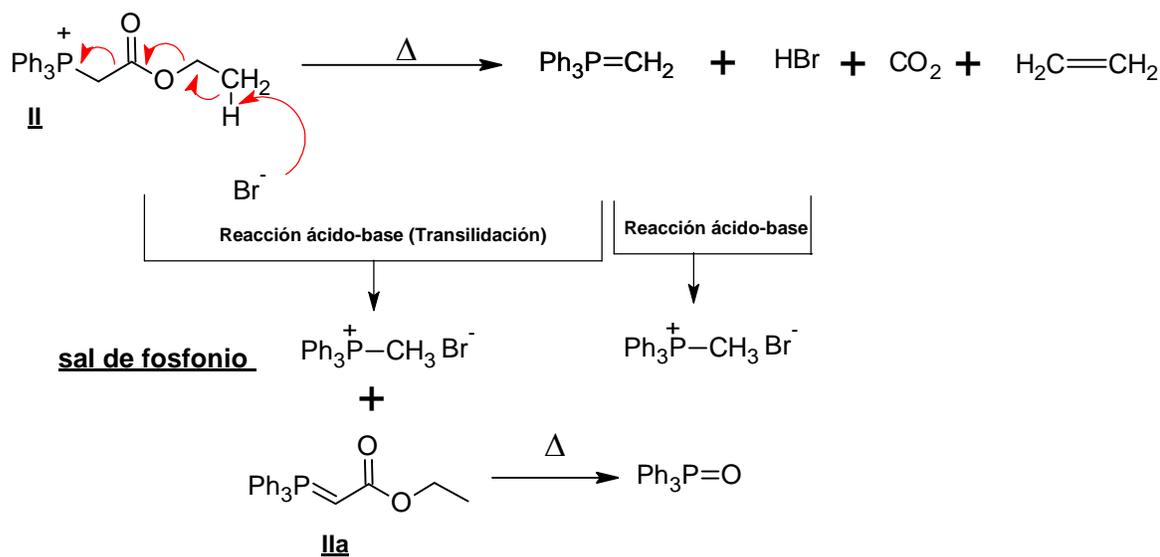
La ruta **a)**, correspondiente a la descomposición de la sal de fosfonio por el fragmento etoxicarbonil, involucra la abstracción, efectuada por el anión, de un protón del fragmento alcoxi, con posterior -eliminación, descarboxilación y formación del iluro **Ia**, el cual es protonado “*in situ*” para generar la sal de fosfonio **I**.<sup>(2)</sup> La ruta **b)**, correspondiente a la descomposición de la sal de fosfonio por el fragmento metoxicarbonil, involucra una sustitución nucleofílica inicial del anión sobre el grupo metilo con posterior descarboxilación y formación del iluro **Ila**, el cual es protonado “*in situ*”, ya sea por el HBr proveniente de la reacción o bien por transilidación entre el iluro **Ila** con la sal, respectivamente para generar la sal de fosfonio **II**.<sup>(2)</sup>

La presencia de bromuro de metiltrifenilfosfonio y óxido de trifenilfosfina como productos en la mezcla de reacción se explican considerando la reacción entre las sales ya formadas **I** y **II**, la cuales siguen descomponiéndose formando el iluro reactivo  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  que reacciona con las primeras en una reacción de transilidación.

Cabe destacar que tanto el  $\text{CO}_2$ , como el posible  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  formados en la descomposición térmica del grupo  $-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  fueron identificados sin ambigüedades por la formación de  $\text{BaCO}_3$  y dibromoetano al hacer burbujear los gases desprendidos durante la termólisis en soluciones de  $\text{BaOH}/\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$  respectivamente.<sup>(9b)</sup>



**Figura 5** : Curso mecanístico seguido por la sal I proveniente del iluro **4a** para dar óxido de trifenilfosfina y el bromuro de metil trifenilfosfonio



**Figura 6** Curso mecanístico seguido por la sal II proveniente del iluro **4a** (figura 4) para dar óxido de trifenilfosfina y bromuro de metil trifenilfosfonio

Al analizar el porcentaje relativo de los productos obtenidos en la descomposición térmica, correspondientes a 51,5% de sal **II**, 13,7% de sal **I**, 18,5% de sal  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_3 \text{Br}^-$ , 16,3% de óxido de trifenilfosfina,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ , indican que la descomposición ocurrió mayoritariamente por el fragmento metoxycarbonil,

es decir, la sustitución nucleofílica inicial del anión sobre el grupo metilo, *predomina por sobre la vía a)* ,en la cual el anión actúa primeramente como base, para luego llevar a cabo una eliminación.

Es así como se genera un mayor porcentaje de la sal **II** que la **I**. Es importante mencionar que ambas sales pueden seguir descomponiéndose para generar metil trifenilfosfonio y óxido de trifenilfosfina ,por lo tanto, los porcentajes de sal de fosfonio **I** y **II** se pueden ver disminuidos por tal descomposición. Si sumamos los porcentajes de **II** y los de ambos productos (óxido de trifenilfosfina y bromuro de metil trifenilfosfonio ) que provienen solo de la descomposición de **I** , resulta un 48,5 %, se aprecia que ni aun así superan el porcentaje formado de **II** lo cual estaría indicando que la descomposición en realidad ocurrió preferentemente mediante la vía b).

### **3.2** *Termólisis del iluro, **5a**, en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina*

La termólisis del iluro **5a** bajo estas condiciones se realiza para corroborar la formación de la sal **5** y los Iluros **Ila** y **Iva** como intermediarios en el curso mecanístico de la descomposición térmica, además de analizar la competencia mecanística presente en la etapa de ataque del anión sobre los fragmento alcóxicarbonil presentes en el sistema. En ambas vías el anión primeramente actuaría como base , para luego producirse una -eliminación, por lo tanto el papel a evaluar será el efecto estérico provocado por el grupo t-butoxicarbonilo(-CO<sub>2</sub>-t-Bu) durante la descomposición.

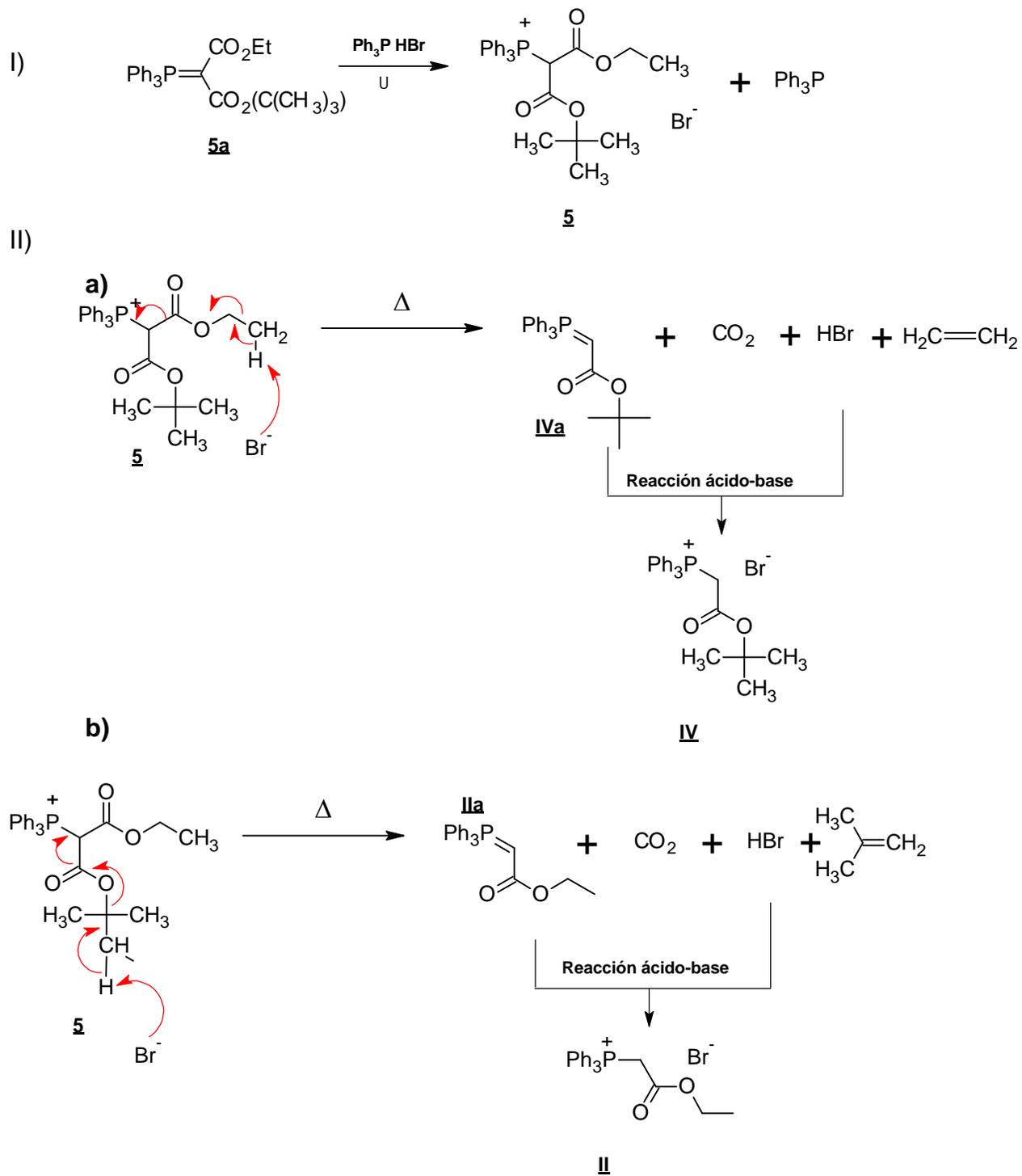
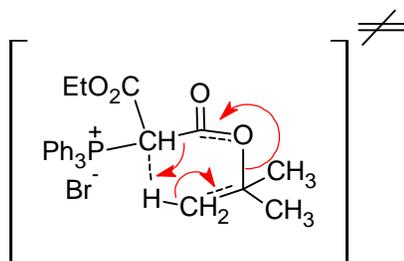


Figura 7 Curso mecanístico postulado para la descomposición térmica de la sal de fosfonio **5**.

Al observar las vías a) y b) para formar las sales **IV** y **II** respectivamente y analizar los porcentajes relativos de los productos obtenidos en la descomposición térmica, correspondientes a 3,3% de sal **IV**, 85,4% de sal **II**, trazas de sal  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3 \text{Br}^-$  y 11,3% de Óxido de trifenilfosfina,  $\text{Ph}_3\text{P=O}$ , indican que la vía b) que forma **II** es la predominante en el curso mecanístico de la descomposición térmica. Esto significa que la reacción de descomposición térmica estaría transcurriendo mediante una abstracción por parte del anión de uno de los hidrógenos pertenecientes al grupo terbutoxicarbonilo, por sobre la abstracción de un protón del grupo etoxicarbonil, lo cual puede ser explicado por un factor estadístico además del estérico. Hay 9 hidrógenos que pueden ser abstraídos del grupo terbutoxicarbonilo en comparación con los tres perteneciente al grupo etoxicarbonilo, por lo que, es más probable abstraer un protón del grupo terbutoxi. La sal de fosfonio **5** al perder el grupo terbutoxicarbonilo se libera en gran medida del efecto estérico presente en ella.

Es preciso señalar que en termólisis de sales de fosfonio que omiten el uso de  $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HBr}$  y usando menores tiempos de reacción ha sido posible aislar e identificar iluros del tipo **IIa** y **IVa**.<sup>(9b)</sup>

Además se tienen antecedentes, de que la sal monosustituida **IV**,  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$ , se descompone por un mecanismo concertado conduciendo directamente a la formación de metilfosfonio,  $\text{CO}_2$  y de alquenos volátiles, sin generar el iluro reactivo  $\text{Ph}_3\text{P=CH}_2$ , ni  $\text{HBr}$ .<sup>(9b)</sup> Postulando dicho mecanismo concertado, para la termólisis de la sal intermediaria disustituida **5**, el estado de transición sería el representado en la figura 8. No hay sin embargo, pruebas de concertación, tales como la cinética o efecto de la dilución.

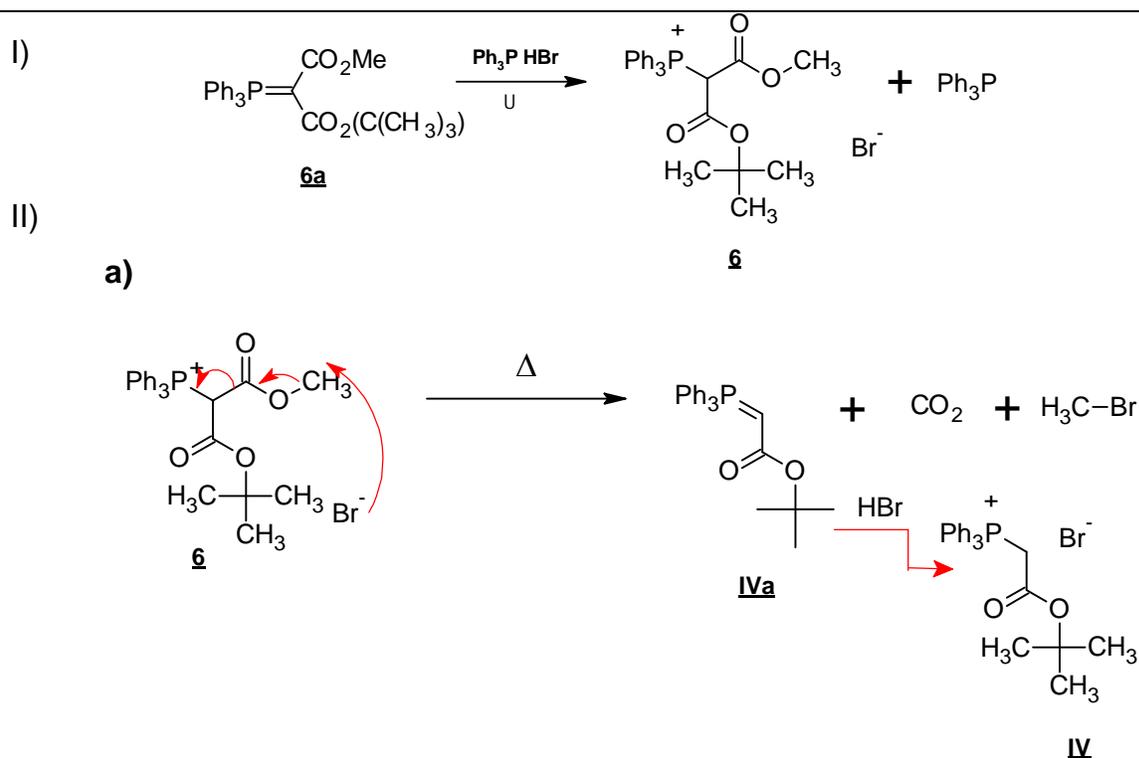


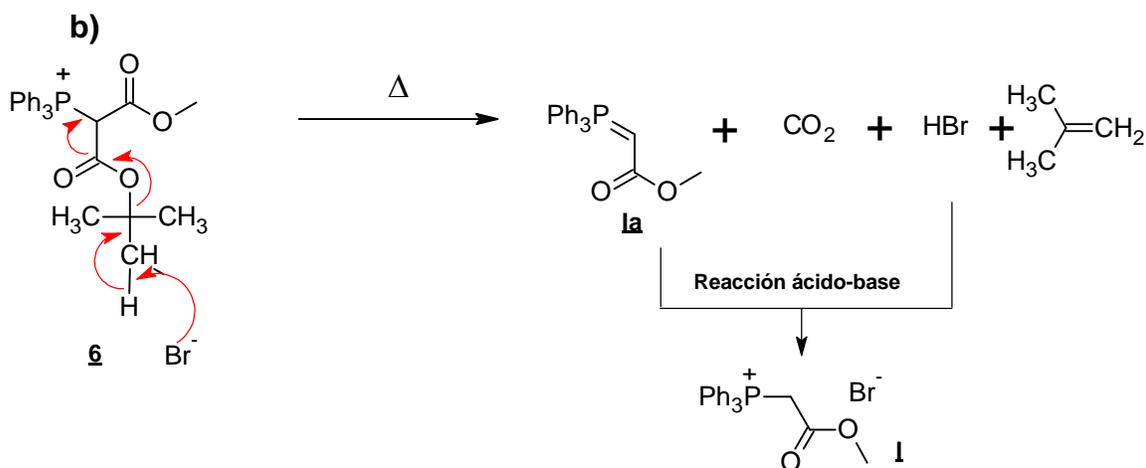
**Figura 8.** Estado de transición postulado para la descomposición térmica de la sal **5**

Se observa que de esta forma se formaría directamente la sal **II**, CO<sub>2</sub> e isobuteno, sin la necesidad de pasar por el iluro intermediario **IIa**, ni generando HBr . Explicando así que el mayor producto de la descomposición sea la sal **II** en un 85,4 % y presentando a niveles de traza el bromuro de metiltrifenilfosfonio. Es posible que un estado de transición cíclico ocurra preferentemente en sistemas con un alto efecto estérico (o estadístico) sobre el grupo alcoxycarbonilo. También es probable que este efecto estérico impida que en la formación de bromuro de trifenilfosfonio intervengan transilidaciones involucrando la sal **IV**.<sup>(9b)</sup>

### 3.3 Termólisis del iluro, **6a**, en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina

La termólisis del iluro **6a** bajo estas condiciones se realiza para corroborar la formación de la sal **6** y los Iluros **IIa** y **IVa** como intermediarios en el curso mecanístico de la descomposición térmica, además de analizar la competencia mecanística presente en la etapa de ataque del anión sobre los fragmentos alcoxycarbonilos presentes en el sistema.

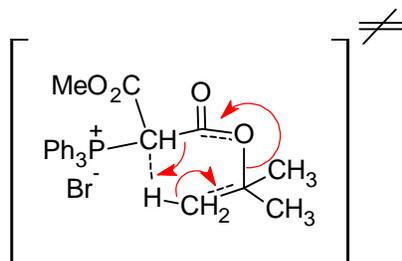




**Figura 9:** Curso mecanístico postulado para la descomposición térmica de la sal de fosfonio **6**.

La competencia mecanística en este caso corresponde a una sustitución nucleofílica inicial del anión v/s una reacción ácido-base. Ambas vías a) y b), transcurren, pero con claro predominio de la vía b), para formar la sal de fosfonio **I**, ya sea por un factor estadístico como fue explicado para el caso del iluro **5a** o por factores cinéticos, una reacción ácido base es mucho más rápida que una sustitución nucleofílica, ya que la primera no necesita de la colisión de las moléculas para llevarse a cabo, ya que pueden interactuar a distancia. Además la sal de fosfonio intermediaria postulada, **6**, con la pérdida del grupo terbutoxicarbonilo parece alcanzar una mayor estabilidad.

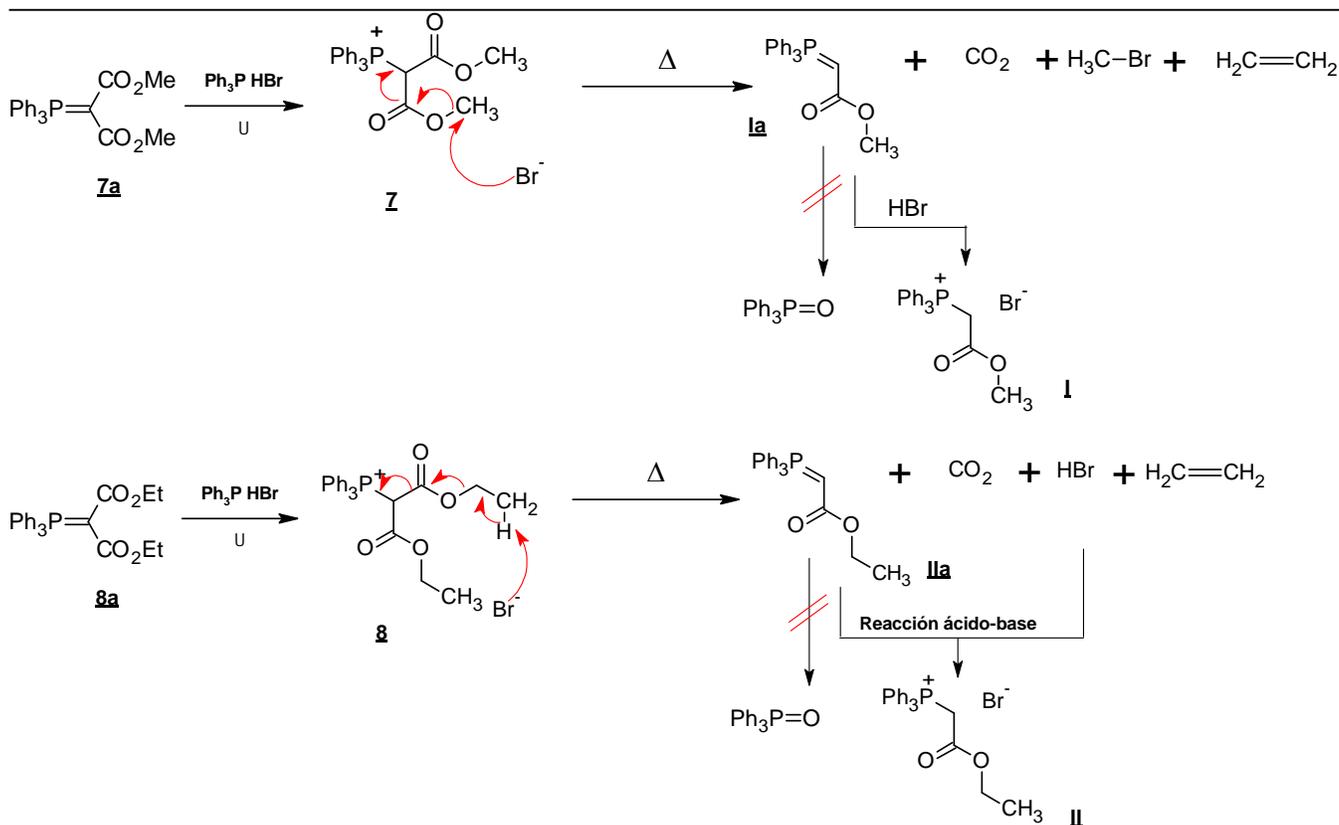
Los porcentajes obtenidos de los productos de descomposición térmica son 6,0% de la sal **IV**, 76,0% de la sal **I**, trazas de bromuro de metil trifenilfosfonio,  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3 \text{Br}^-$ , 18% de Óxido de trifenilfosfina,  $\text{Ph}_3\text{P=O}$ . Al igual como se indica en **3.2**, estos resultados podrían estar dando cuenta de un mecanismo concertado, explicando las bajas cantidades de bromuro de metil trifenilfosfonio producidas en la mezcla de reacción además de ocurrir la vía a), en una menor extensión.



**Figura 10** Estado de transición postulado para la descomposición térmica de la sal de fosfonio **6**

**3.4 Termólisis de lluros de tipo diéster,  $Ph_3P=C(CO_2R_1)CO_2R_2$ , para  $R_1=R_2=-CH_3$  o  $-CH_2-CH_3$ , **7a** y **8a**, en benceno a reflujo y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina**

En la termólisis de los lluros **7a** y **8a** se observa la formación de tan solo las sal **I** y **II** respectivamente, no se observa ni óxido de trifenilfosfina ni presencia de bromuro de metil trifenilfosfonio.



**Figura 11.** Curso mecanístico postulado para la descomposición térmica de las sales **7** y **8**.

Se observa que bajo estas condiciones, los Iluros **7a** y **8a** en presencia de bromohidrato de trifenilfosfina forman sales intermediarias simétricas, por ende, el ataque del anión, ya sea por una reacción de sustitución nucleofílica o ácido base, en el inicio de la descomposición térmica, respectivamente, se llevara a cabo sin ninguna competencia mecanística.

La descomposición por cualquier de los grupo alcóxicarbonilo llevara siempre al mismo iluro intermediario (**Ia y IIa**) explicando el hecho de obtener solo un producto, la sal de fosonio (**I y II**). Además se observa que estas sales tampoco descomponen para obtener el iluro reactivo  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  y por ende su respectiva sal. En estas condiciones, no se evidencian productos de transilidación, o alquilación.

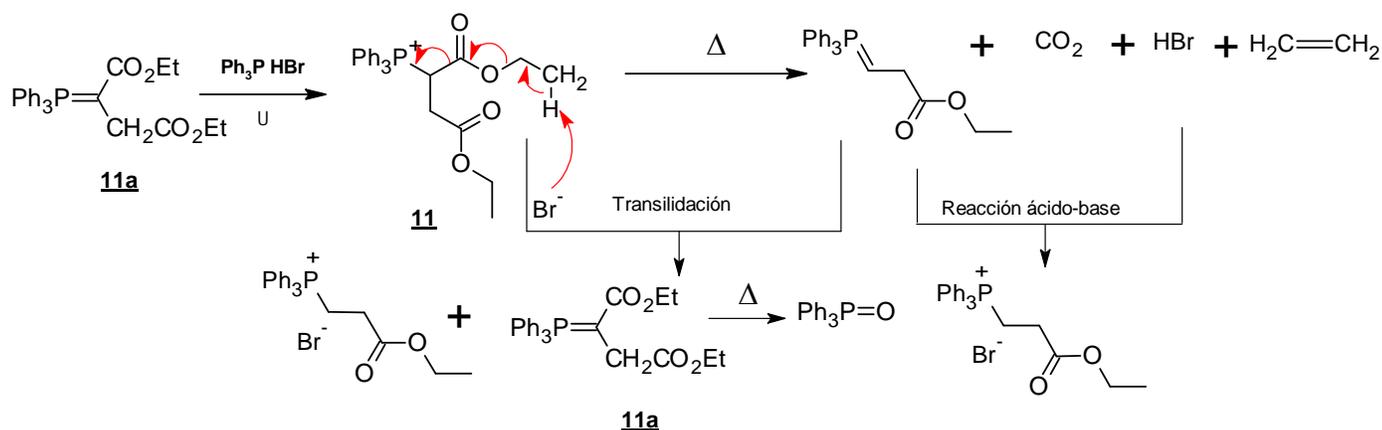
### **3.5** *Descomposición del iluro, **4a**, en benceno y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina*

La termólisis de la sal del iluro **4a** en solución de benceno sin calentar y en presencia de bromohidrato de trifenilfosfina se realiza con el objetivo de examinar el curso de la reacción. Los resultados no son concluyentes, pero parecen indicar que a pesar de no existir un calentamiento que favorezca la descomposición del bromohidrato de trifenilfosfina para generar HBr, la reacción de este último con el iluro se habría llevado a cabo, formando la sal intermediaria **4**, la cual debe ser muy inestable debido a la acidez del hidrogeno respecto al fósforo, otorgada por el efecto inductivo de los dos grupos alcóxicarbonilo y del fósforo unido al carbono, desprendiendo así HBr espontáneamente, que fue detectado por papel pH y pruebas con  $\text{NH}_3$ , la presencia de halógeno, confirmando una posible sal fue pesquisada haciendo Test de Beilstein. No se obtienen evidencias estructurales, ya que debido a las características del producto no fue posible realizar  $^1\text{H}$ -RMN.

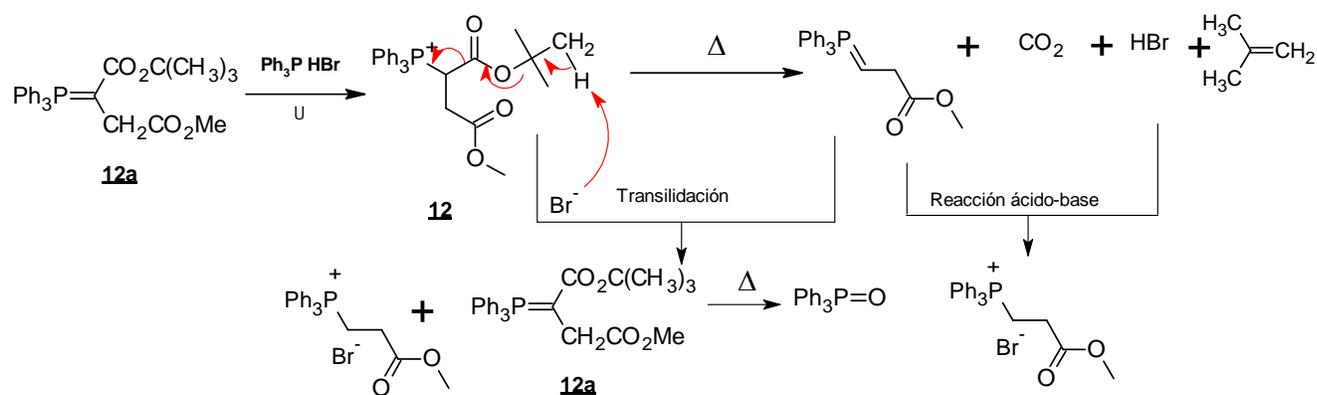
**3.6 Termólisis de lluros de fósforos del tipo  $Ph_3P=C(CO_2R_1)CH_2-CO_2R_2$ , con  $R_1=R_2$  y  $R_1, R_2$ , **11a** y **12a** en benceno y presencia de bromohidrato de trifenilfosfina**

La termólisis de los lluros **11a** y **12a** en benceno se realizan con el objetivo de generalizar el mecanismo ya propuesto con anterioridad <sup>(14)</sup>, en donde el grupo  $(CH_2-CO_2R_2)$  no es participe de la descomposición.

En apoyo al posible mecanismo, se obtienen como resultado la formación mayoritaria de las sales **II** y **I** respectivamente además de presuntamente, óxido de trifenilfosfina,  $Ph_3P=O$ .



**Figura 12.** Curso mecanístico postulado para la descomposición térmica de la sal de fosfonio **11**.



**Figura 13.** Curso mecanístico postulado para la descomposición térmica de las sal de fosfonio **12**.

Se demuestra así que el grupo alcóxicarbonilo ilídico ubicado en el carbono es el que se descompone, ya sea  $\text{CO}_2\text{Me}$ ,  $-\text{CO}_2\text{Et}$ ,  $-\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)$ , el grupo alcóxicarbonilo en el carbono no se descompone y la sal formada depende estructuralmente de este fragmento.

### 3.7 Reacción de monoésteres ilúros $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}_1$ , en presencia de 2-haloacetatos de alquilo $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}_2$ , en relación estequiométrica 1:1

En las reacciones del monoéster iluro **IIa**,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Et}$ , con 2-haloacetatos de alquilo  $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}_2$ , se observa que estos últimos actúan como precursores de carbenos a través de  $\beta$ -eliminaciones. Generando así, la correspondiente sal de fosfonio  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}^-$  que descompone, según el mecanismo de la figura 1 para dar luego la sal de fosfonio  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{X}^-$ .

$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Et}+\text{X}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}_2$	Reacción	$\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{EtX}^-$	$\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{X}^-$	$\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}_2\text{X}^-$
1) $\text{X}^- = \text{Br}^-$ , $\text{R}_2 = -\text{CH}_3$	$\xrightarrow[\Delta, 8 \text{ h}]{\text{AcOEt}^*}$	--	75,3%	24,7%
2) $\text{X}^- = \text{Br}^-$ , $\text{R}_2 = -\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\xrightarrow[\Delta, 8 \text{ h}]{\text{AcOEt}^*}$	28,4%	70,2%	--
3) $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ , $\text{R}_2 = -\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\xrightarrow[\Delta, 8 \text{ h}]{\text{AcOEt}^*}$	59,8%	40,2%	--
4) $\text{X}^- = \text{Br}^-$ , $\text{R}_2 = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\xrightarrow[\Delta, 8 \text{ h}]{\text{AcOEt}^*}$	61,6%	38,4%	--
5) $\text{X}^- = \text{Br}^-$ , $\text{R}_2 = -\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\xrightarrow[\Delta, 8 \text{ h}]{\text{Ph-H}}$	100%	--	--
6) $\text{X}^- = \text{Br}^-$ , $\text{R}_2 = -\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\xrightarrow[25^\circ \text{ C}, 15 \text{ min}]{\text{AcOEt}}$	100%	--	--
7) $\text{X}^- = \text{Br}^-$ , $\text{R}_2 = -\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\xrightarrow[25^\circ \text{ C}, 8 \text{ h}]{\text{Ph-H}}$	100%	--	--

**Tabla 1**. Termólisis de monoésteres ilúros  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}_1$ , en presencia de 2-haloacetatos de alquilo  $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}_2$ , en relación estequiométrica 1:1



Al haber realizado las experiencias con el iluro **IIa** se favorecen las reacciones acido-base con HBr, formado “*in situ*” en la reacción, por sobre las reacciones de sustitución, debido a que las primeras son cinéticamente favorecidas. En el caso de la reacción 1) se observa que la formación del iluro reactivo a partir de la sal debe ser un proceso tal que toda sal se transforme en dicho iluro el cual actuó como nucleófilo y como base para formar los productos indicados.

### 3.8 Efecto de la temperatura en la reacción de monoesteres Iluros $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}_1$ , en presencia de 2-haloacetatos de de alquilo $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}_2$ , en relación estequiométrica 1:1

---

$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Et}+\text{X}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}_2$	$\longrightarrow$	$\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{EtX}^-$	$\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{X}^-$	$\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}_2\text{X}^-$
---	-------------------	---	---	---

---

<p>1) <math>\text{X}^- = \text{Br}^-</math>, <math>\text{R}_2 = -\text{CH}_3</math></p>	$\xrightarrow[43-45^\circ\text{C}, 8\text{ h}]{\text{AcOEt}}$	14,1%	69,2%	16,7%
<p>2) <math>\text{X}^- = \text{Br}^-</math>, <math>\text{R}_2 = -\text{CH}_2-\text{CH}_3</math></p>	$\xrightarrow[43-45^\circ\text{C}, 8\text{ h}]{\text{AcOEt}}$	13%	70%	13%

---

**Tabla 2.** Efecto de la temperatura en termólisis de monoesteres Iluros  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}_1$ , en presencia de 2-haloacetatos de alquilo  $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}_2$ , en relación estequiométrica 1 : 1.

Se observa que la temperatura de la reacción afecta el curso de esta, al realizar la reacción a temperatura ambiente ver tabla 1 se observa solo formación de la sal **II**,  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Et Br}^-$ . A 43-45 °C se observa, además de la sal correspondiente al iluro de partida y el bromuro de metil trifenilfosfonio, la aparición del producto de reacción entre el iluro reactivo y el correspondiente halogenuro de alquilo .Por lo tanto el curso mecanístico de la reacción está controlado por la temperatura, a altas temperaturas se favorece que el anión de la sal actuó como base abstrayendo un protón del grupo etoxicarbonilo del iluro, a temperaturas medias (tabla 8) se observa que el iluro reactivo y el

correspondiente halogenuro de alquilo reaccionan formando la sal correspondiente.

Cabe destacar que en estas reacciones, a pesar de que en su totalidad, corresponden a una relación molar 1:1 entre iluro y 2-haloacetato de alquilo, al inicio de la reacción, esta relación molar (1:1) no se cumple, ya que al agregar el iluro lentamente sobre el haloacetato de alquilo siempre habrá un exceso de este último, llegando solo al final de la adición a una relación molar 1:1 entre iluro y 2-haloacetato de alquilo. En resumen el control de la temperatura y el orden de adición de los precursores parecen importantes para definir el curso mecanístico de la termólisis, así como, el porcentaje relativo de los productos obtenidos.

### 3.9 Reacción de monoesteres iluros $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}_1$ , en presencia de 2-haloacetatos de alquilo $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}_2$ , en relación estequiométrica 1 : 2

Se observa que la relación molar 1 : 2 permite obtener la nueva sal,  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}_2\text{X}^-$ , que en las mismas condiciones de calentamiento, pero en una relación que en una relación molar 1:1 no se formó.

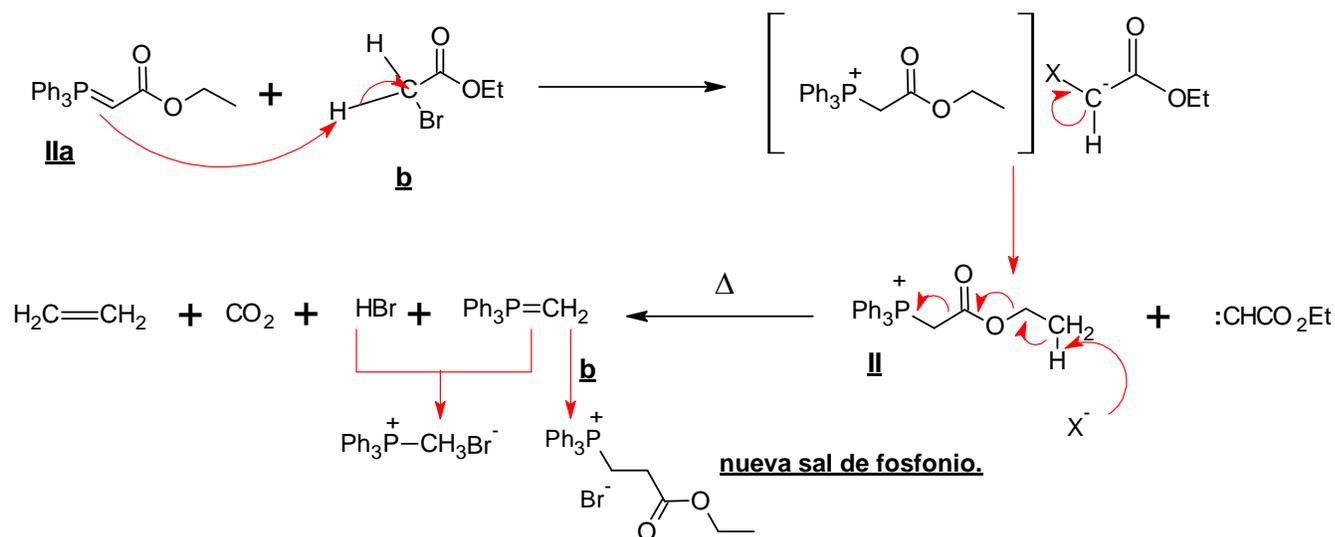
		$\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{EtBr}^-$	$\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{Br}^-$	$\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}_2\text{X}^-$
Relación molar 1:1	$\xrightarrow[\Delta, 8 \text{ h}]{\text{AcOEt}}$	28,4%	70,2%	--
Relación molar 1:2	$\xrightarrow[25^\circ \text{ C, 15 min}]{\text{AcOEt}}$	--	71,4%	28,6%

**Tabla 3.** Efecto de la relación molar en la formación de nuevas sales de fosfonio.

En el mecanismo postulado sigue el mismo curso que el de la Figura 14, pero con la diferencia que una vez formado el iluro reactivo,  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ , este

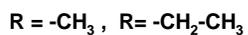
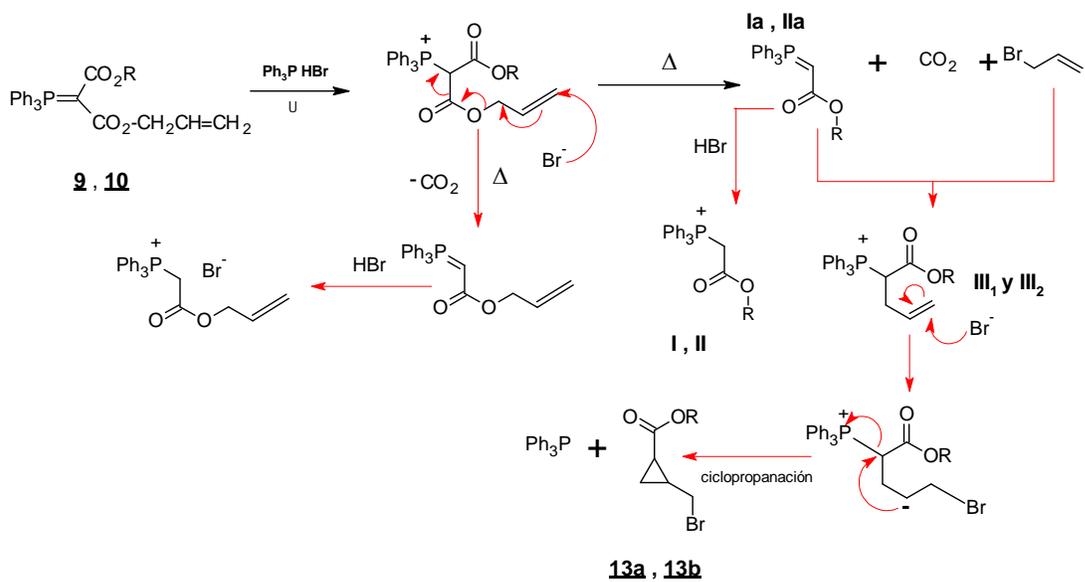
reacciona con el exceso de bromoacetato de etilo para formar la nueva sal de fosfonio  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{R}_2 \text{Br}^-$

**Figura 15.** Mecanismo propuesto para la formación de la nueva sal de fosfonio III.



**3.10** Iluros  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)\text{CO}_2\text{CH}_3$ , **9a** y  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  **10a**

La razón de querer incluir estos dos iluros en los estudios de termólisis consistían en verificar si se observaba descomposición térmica con ataque inicial del anión de la sal, al doble enlace y consecuente reordenamiento de este, para así formar bromuro de alilo,  $\text{CO}_2$  y la correspondiente sal de fosfonio. El bromuro de alilo que se formaría *in situ*, se postula que podría reaccionar con el iluro intermediario, formando una nueva sal de fosfonio (**III<sub>1</sub>** y **III<sub>2</sub>**), la cual puede nuevamente descomponerse o reordenarse para ciclarse y dar el correspondiente ciclopropano disustituido (**13a**, **13b**). Debido a las características físicas de los iluros **9** y **10** (aceites) y a su difícil manejo, sumado a que no se encontró un método adecuado para su purificación, se optó por no realizar dichas termólisis de momento, hasta encontrar un método adecuado de purificación para estos iluros.



**Figura 16.** Mecanismo propuesto para la termólisis de sales de fosfonio de diesteres de alilo.

#### 4. CONCLUSIONES

Este estudio comprende la termólisis de ésteres de sales de trifenilfosfonio, el análisis y detección de las especies intermediarias formadas, la reactividad de estas especies durante el proceso termolítico, la caracterización estructural de los productos formados y finalmente proposiciones mecanísticas para mejor comprender las reacciones ocurridas durante la pirolisis.

-Se estudia el comportamiento térmico de ésteres de sales de trifenilfosfonio mono y disustituidas en el carbono relativo al átomo de fósforo.

-Los monoésteres de sales de trifenilfosfonio ( $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{R X}^-$ ), se obtienen por el método clásico de reacción de trifenilfosfina ( $\text{Ph}_3\text{P}$ ) con 2-haloacetato de alquilo ( $\text{X-CH}_2\text{-CO}_2\text{R}'$ ) con excelentes rendimientos (86-99%).

-Los , diésteres de sales de fosfonio,  $\text{Ph}_3\text{P-CH(CO}_2\text{R)-CO}_2\text{R}' \text{ X}^-$ , se sintetizan “in situ” a través de reacciones de los correspondientes lluros con ácido bromhídrico formado por calentamiento del bromohidrato de trifenil fosfina ( $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HBr}$ ).

De igual forma se obtienen las sales de fosfonio derivadas de los lluros mono “ilidic” diéster del tipo  $\text{Ph}_3\text{P=C(CO}_2\text{R)-CH}_2\text{CO}_2\text{R}'$ .

-Los diésteres lluros precursores, arriba señalados, se generan por reacciones de transilidación efectuadas entre: a)  $\text{Ph}_3\text{P=CH-CO}_2\text{R} + \text{Cl-CO}_2\text{R}'$  y b)  $\text{Ph}_3\text{P=CH-CO}_2\text{R}'' + \text{X-CH}_2\text{-CO}_2\text{R}'$  respectivamente.

En la termólisis de las sales de fosfonio, el anión halogenuro ( $\text{X}^-$ ), puede actuar como base o como nucleófilo, interactuando con el grupo alcoxi del éster ilidico. En esta forma, se generan, hidrácidos (HX), olefinas, halogenuros de alquilo,  $\text{CO}_2$  y un iluro reactivo ( $\text{Ph}_3\text{P=CH}_2$ ), el cual, a su vez, puede originar nuevas sales de fosfonio y productos estables.

-Todas las termólisis realizadas en presencia de  $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HBr}$  resultan en la generación de  $\text{HBr}$  (g) en el seno de las reacciones.

-El uso de  $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HBr}$  se utiliza con éxito para la transformación “in situ” de un iluro en su correspondiente sal de fosfonio. Esta metodología se emplea para la obtención de  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}(\text{CO}_2\text{R})-\text{CO}_2\text{R}' \text{X}^-$  y  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{C}(\text{CO}_2\text{R}'')-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}''' \text{X}^-$  que formadas “in situ” sufrirán la termólisis.

-La descomposición térmica realizada en el estado de fusión ocurre en una mayor extensión que aquellas realizadas en solución o en suspensión en solventes inertes.

-Los productos de termólisis dan cuenta de que la descomposición de las sales de esteres de trifenilfosfonio sólo ocurre cuando el grupo éster está como sustituyente en el carbono al fósforo.

-En , -diesteres de sales de fosfonio se estudia la competencia mecanística durante la descomposición térmica entre ambos grupos alcóxicarbonilos, donde la reacción ácido-base inicial predomina sobre la sustitución nucleofílica y por lo tanto en los correspondientes productos formados.

-En la termólisis de sales de fosfonio derivadas de mono “ilidic” diesteres del tipo  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{R}'')-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}'''$ , el grupo que presenta un espaciador ( $\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}'''$ ) no participa en la descomposición. Así, se forman nuevos iluros que en presencia de  $\text{HBr}$ , proveniente del bromohidrato de trifenilfosfina, originan nuevas sales de fosfonio.

En la reacción entre un monoéster iluro ( $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$ ) y un 2-haloacetato ( $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}'$ ) la transilidación exige una relación 2:1 respectivamente. Un cambio en la estequiometría, 1:1, debe producir una sal de fosfonio cuya termólisis origina productos estables de descomposición.

-Se estudia el cambio en la estequiometría (1:1; 1:2), efecto de la temperatura ( $25^\circ$ ,  $42-45^\circ$  y  $76^\circ\text{C}$ ) y de la polaridad del solvente ( $\text{AcOEt}$ ,  $\text{PhH}$ ) en la reacción de  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$  con  $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}'$  donde  $\text{R}' = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $i\text{-Pr}$ ,  $t\text{-Bu}$ .

Se observa que el efecto de altas temperaturas , uso de solventes polares y relaciones estequiométricas 1:1, llevan a que los 2-haloésteres forman carbenos y HBr g . El ácido bromhídrico generado convertirá al iluro en una sal de fosfonio formada “ in situ” la cual será sometida a la termólisis para formar  $\text{Ph}_3\text{P}^+ \text{CH}_3\text{X}^-$  y  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}' \text{X}^-$  como productos estables.

Este trabajo ofrece una contribución a la mejor comprensión de la química de estos compuestos organofosforados.

## 5. REFERENCIAS

1. a) O. I, Kolodiazhny, Phosphorus Ylides .- Chemistry and Application in Organic Synthesis , Wiley-VCH N.Y. 1999.  
b) H.J.Cristau y F. Plénat in The Chemistry of Organophosphorus Compound, F.R.Hartley.Ed. , Wiley, New York, 1994, Vol3, Ch.2.
2. a) F. Castañeda, C.Aliaga,C. Acuña,P. Silva, C. A. Bunton, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 2008, 183, 1188-1208.  
b) D.B. Denney,C.J.Rossi, and J.J Vill, J.Org.Chem. ,1964,29,1003-1005
3. a) F. Castañeda, P.Silva,M.T.Garland,A.Shirazzi,C.A.Bunton, J. Molecular Structure, 2011,1004, 284-291.  
b) R.A Aitken, H.Hérion ,C.E.R. Horsburgh, N. Karodia, S. Seth, J. Chem. Soc. Perkin Trans. , 1 , 1996, 485-489.
4. a) Cristina L. Acuña, Memoria Titulo de Químico, Universidad de Chile, 2008, pag 18.
5. a) F. Castañeda, P. Silva, C.Acuña, M.T.Garland, C.A. Bunton, J. Molecular Structure, 2013,1034, 51-56.  
b) F. Castañeda, P.Silva , C.A. Bunton, M.T. Garland, R. Baggio, Acta Cryst. , 2008, **C.64**, 405-410.
6. Organic Syntheses, Coll. **Vol. 3**, 381 (1955)
7. O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser und, P. Zeller, "Synthesen in der Carotinoid-Reihe. 10. Mitteilung. Anwendung der Wittig-Reaktion zur Synthese von Estern des Bixins und Crocetins", *Helv. Chim. Acta*, **40(5)** : 1242 – 1249, 1957.
8. U. Scholkopf, *Angew. Chem.*, **71**, 260 (1959).

9. a) C. Acuña, Comunicación personal, Informe Tópicos de Sint. Org. , Carrera Química Univ. Chile, 2004.  
b) C. Aliaga, *Memoria de Título en Química*, Universidad de Chile, 2005.
10. G. Recabarren, *Memoria de Título en Bioquímica*, Universidad de Chile, 2001.
- 11 P. Silva, *Memoria de Título en Química*, Universidad de Chile, 2010.
12. A. Hercouet, M. Le Corre, “Triphenylphosphonium Bromide: A Convenient and Quantitative Source of Gaseous Hydrogen Bromide”, *Synthesis*, **1988(2)** : 157 – 158, 1988.
13. F Castañeda, C.A Bunton, M.T.Garland, R. Baggio, C. Jullian, *Acta Cryst.* , 2007, **C.63**, 267-270.
14. F. Castañeda, C.A. Bunton, *J.Molecular Structure*, 2009, 936, 132-136.
15. F. Castañeda, P. Silva, C.A. Bunton, M.T.Garland, R. Baggio, *Acta Cryst.* , 2008,**C.64**, 405-410.
16. F. Castañeda, P. Silva, C.A.Bunton, *J.Molecular Structure*, 2009, 921, 6-12.
17. F. Castañeda, C. Aliaga, C.A.Bunton, M.T.Garland, R. Baggio, *Acta Cryst.* , 2005, **C61**, 496-499.
18. F. Castañeda, P. Silva, C.A.Bunton, M.T.Garland, R. Baggio, *Act Cryst.* , 2011, **C67**, 319-323.
19. F. Castañeda, P. Silva, C. Acuña, C. A. Bunton, M. T.Garland, *J Molecular Structure*, 2013, 1034, 51-56.