



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA Y FISICOQUÍMICA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO

CHRISTIAN MARCELO ALIAGA SILVA

**“ESTUDIO DE LA TERMÓLISIS Y REACTIVIDAD DE SALES DE
FOSFONIO EN EL ESTADO DE FUSIÓN”**

**DIRECTOR DE TESIS:
Dr. FERNANDO CASTAÑEDA M.**

**PROFESOR PATROCINANTE:
Dr. FERNANDO CASTAÑEDA M.**

**SANTIAGO, CHILE
2006**

*Dedicado a mis padres Ariela y Luís
por educarme, quererme y apoyarme
incondicionalmente.*

AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis Dr. Fernando Castañeda por su calidad humana,
constante enseñanza y colaboración a través de los años.

Al Dr. Clifford Bunton por su valiosa opinión y cooperación en este trabajo.

A todos mis profesores por el gran aporte en mi formación profesional.

A todos mis compañeros de carrera por hacer agradable día a día la vida
universitaria, en especial a una mujer que cambió mi vida para siempre,
Cristina.

RESUMEN

Se estudia la descomposición térmica de sales de ésteres de alquiltrifenilfosfonio, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{RX}^-$ donde R es $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ o $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ y X^- corresponde a Br^- , Cl^- o TsO^- . La formación de especies intermediarias lleva a evaluar su reactividad para generar productos estables.

La termólisis de estas sales de fosfonio se realiza a presión normal o a presión reducida. En este último caso, se facilita la remoción de productos volátiles del seno de la fase de fusión.

La descomposición térmica de las sales de fosfonio transcurre por interacción del haluro (Br^- o Cl^-) sobre el grupo alquilo (R) del fragmento alcoxi, actuando como base o como nucleófilo para formar productos de sustitución o de eliminación, dando lugar a una descarboxilación con pérdida de CO_2 y generando un intermediario reactivo, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$.

Para R igual o mayor a 2 átomos de carbono en la serie estudiada, la termólisis genera además $\text{HX}_{(g)}$ y alquenos volátiles de bajo peso molecular.

El iluro reactivo, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$, puede actuar durante la termólisis, como base o como nucleófilo. Como base, reacciona con $\text{HX}_{(g)}$ para generar la sal de fosfonio estable $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{X}^-$. Si las condiciones de reacción (presión reducida) permiten la evacuación de especies volátiles ($\text{HX}_{(g)}$), el iluro reactivo $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ puede reaccionar con la sal de éster-fosfonio de partida, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{RX}^-$, a través de una transilidación para igualmente producir el metil-fosfonio estable $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{X}^-$ y un nuevo iluro semiestabilizado, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$. En esta forma, invariablemente $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{X}^-$ es el producto principal obtenido en la termólisis de sales de fosfonio.

La formación del iluro semiestabilizado, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$ (R=Et), se evidencia atrapando a esta especie con p-nitrobenzaldehído, $p\text{-O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$, el cual da lugar a una reacción de Wittig durante la termólisis para obtener el p-nitrocinaurato de etilo como producto estable, $p\text{-O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Et}$.

Otro destino del iluro reactivo, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$, es actuar como nucleófilo frente a especies electrofílicas generadas durante la termólisis. Así, la descomposición térmica de metiléster-fosfonio, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH}_3\text{Br}^-$, forma CH_3-Br como electrófilo el cual por reacción con $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ produce una nueva sal de fosfonio estable, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_3\text{Br}^-$. Esta reacción progresa en mayor extensión cuando la pirólisis se realiza a presión normal lo cual disminuye la remoción del CH_3-Br volátil.

El iluro semiestabilizado $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$ ($\text{R}=\text{Et}$, $i\text{-Pr}$), formado por transilidación, asimismo puede dar lugar a una adición nucleofílica sobre el grupo carbonilo de la sal de fosfonio de partida, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{RBr}^-$, para posteriormente producir un iluro-fosfonio complejo de interesante propiedades espectroscópicas, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{R})-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{P}^+\text{Ph}_3\text{Br}^-$. Por otra parte se analiza que en el estado de fusión, el $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$ formado pueda ser el responsable de la formación del óxido de trifenilfosfina, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$, aislado y caracterizado en las termólisis estudiadas.

La descomposición térmica de sales como los tosilatos de fosfonio, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{EtTsO}^-$, sólo origina en una baja extensión la sal de fosfonio $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{TsO}^-$. Sin embargo, la termólisis realizada en presencia de LiBr da lugar a la formación más eficiente de $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{Br}^-$ dando cuenta de un efectivo intercambio de las especies aniónicas en la sal de fosfonio.

La termólisis del t-butiléster-fosfonio, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2-t\text{-BuBr}^-$, transcurre cuantitativamente para generar como único producto la sal de metil-fosfonio $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{Br}^-$, donde la estequiometría resultante da cuenta de un probable mecanismo concertado el cual procede sin liberación de $\text{HBr}_{(g)}$ o de cualquier otro producto.

El calentamiento prolongado de suspensiones de sales de fosfonio en solventes inertes (PhH) igualmente conlleva una descomposición térmica con formación de $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{X}^-$ como único producto pesquisable.

Se examina la reactividad de especies nucleofílicas generadas durante la termólisis ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$) con electrófilos externos en mezcla con la sal de fosfonio de partida. Así, se estudia la pirólisis de $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3\text{Br}^-$ en presencia de un exceso de bromuro de bencilo, $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{Br}$, obteniendo $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{Br}^-$ y una nueva sal de fosfonio, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PhBr}^-$, en cantidades significativas.

En adición, se estudia a presión atmosférica la termólisis del metiléster-fosfonio $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3\text{Br}^-$ en presencia de un electrófilo muy reactivo, el cloruro de benzoilo, $\text{Ph}-\text{COCl}$. Durante la pirólisis ocurre una reacción de adición-eliminación para generar la sal $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{PhCl}^-$ con un alto rendimiento.

Se discute y analiza la reactividad de las diferentes reacciones, en competencia durante la termólisis y se reconoce la importancia de la homogeneidad y de la viscosidad del medio en la formación de productos.

Todos los productos estables obtenidos durante las termólisis se dilucidan estructuralmente por espectroscopía ^1H -RMN comparándolos con estándares comerciales o sintetizados por otra vía independiente, para estos efectos.

SUMMARY

Thermolysis and reactivity of phosphonium salts in the melt.

Thermal decomposition of alkoxy carbonylalkyltriphenylphosphonium salts, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{RX}^-$, were studied where R is $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ or $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ and X^- corresponds to Br^- , Cl^- or TsO^- . The formation of intermediary species leads to evaluate their reactivity to generate stable products.

Thermolysis of these phosphonium salts were carried out at normal or reduced pressure. In the latter case, the volatile product removal of the sine of the melt phase is facilitated.

Thermal decomposition of phosphonium salts occurred by interaction of halide (Br^- or Cl^-) on the alkyl group (R) of the alkoxy fragment, acting as a base or as a nucleophile to form elimination or substitution products, resulting in decarboxilation with loss of CO_2 and generating a reactive intermediate, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$.

For R equal to or greater than 2 carbon atoms in the studied series, thermolysis also generated $\text{HX}_{(g)}$ and volatile alkenes of low molecular weight.

During thermolysis, the reactive ylid, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$, act as a base or as a nucleophile. As a base, it reacted with $\text{HX}_{(g)}$ to generate the phosphonium stable salt $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{X}^-$. If the conditions of reaction (reduced pressure) allowed removal of the volatile species ($\text{HX}_{(g)}$), the reactive ylid $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ can react with the ester-phosphonium salt $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{RX}^-$ through transylidation to produce the stable methyl-phosphonium halide $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{X}^-$ and a new semistabilized ylid, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$. In this manner, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{X}^-$ was invariably the main product in the phosphonium salts thermolysis.

The formation of the semistabilized ylid, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$ ($\text{R}=\text{Et}$), was demonstrated by trapping with p-nitrobenzaldehyde through Wittig reaction to yield ethyl p-nitrocinnamate as a stable product. Another goal of the reactive ylid, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$, was to act as a nucleophile with electrophilic species during thermolysis. Thus, thermal decomposition of methylester-phosponium bromide, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH}_3\text{Br}^-$, produced CH_3-Br as electrophile, which by reaction with $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ generated a new stable phosphonium salt, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_3\text{Br}^-$.

When pyrolysis was carried out at normal pressure, this reaction progressed in to a greater extent, which lowered the removal of the volatile CH_3-Br .

The semistabilized ylid $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$ ($\text{R}=\text{Et}$, $i\text{-Pr}$), formed by transylidation during thermolysis gave likewise rise to a nucleophilic addition to the carbonyl group of the initial phosphonium salt, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{RBr}^-$, producing then a ylid-phosponium complex of interesting spectroscopic properties, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{R})-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{P}^+\text{Ph}_3\text{Br}^-$. On the other hand, the formed $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$ could be responsible of the formation of triphenylphosphine oxide, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$, isolated and characterized as a stable product.

Thermal decomposition of phosphonium tosylates, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{EtTsO}^-$, to a smaller extent originates the phosphonium salt $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{TsO}^-$. Nevertheless, the thermolysis performed in the presence of LiBr efficiently produced $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{Br}^-$, giving evidence of an effective exchange of the anionic species in the melt.

Thermolysis of t-butylester-phosponium bromide, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2-t\text{-BuBr}^-$, generated quantitatively the methyl-phosponium salt $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{Br}^-$, as a single product, where the resulting stoichiometry gives evidence of a probable concerted mechanism as it comes without liberation of $\text{HBr}_{(g)}$ or any other product.

The prolonged heating of phosphonium salt suspensions in inert solvents (PhH) also produced a thermal decomposition with formation of $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3\text{X}^-$ as a single identified product.

A study was done of the reactivity of the nucleophilic specie $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ generated during thermolysis, with external electrophiles in a mixture with the initial phosphonium salt. Thus, pyrolysis was studied of $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3\text{Br}^-$ in the presence of an excess of benzyl bromide $\text{Ph-CH}_2\text{-Br}$, obtaining $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3\text{Br}^-$ and a new phosphonium salt, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Ph Br}^-$, the latter being in significant amounts.

In addition, thermolysis at atmospheric pressure of methylester-phosphonium salt, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3\text{Br}^-$, was studied in the presence of a very reactive electrophile, benzoyl chloride, Ph-COCl . During pyrolysis an addition-elimination reaction occurred to generate a high yield of $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO-PhCl}^-$.

The reactivity of the different reactions in competition during thermolysis was discussed and analyzed, and the importance was recognized of the homogeneity and the viscosity media in product formation.

During thermolysis, all the obtained stable products were structurally elucidated by spectroscopy ($^1\text{H-RMN}$), comparing them with commercial or synthetic standards.

TABLA DE CONTENIDOS

1.-	INTRODUCCIÓN	1
2.-	MATERIALES Y MÉTODOS	5
2.A.-	Método general para la obtención de sales de alcóxicarbonilmetil trifenilfosfonio ($\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{CO}_2\text{RX}^-$)	6
2.B.-	Síntesis del p-toluenosulfonato de etóxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (<u>IIc</u>), $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{TsO}^-$	7
2.C.-	Síntesis de bromuro de fenaciltrifenilfosfonio (<u>21a</u>), $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO-PhBr}$	8
2.1.-	Pirólisis de bromuro de metóxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (<u>1a</u>), $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3\text{Br}$	
2.1.1.-	Estudio de la termólisis del metiléster-fosfonio <u>1a</u> a presión atmosférica, a 140°C.	8
2.1.2.-	Estudio de la termólisis del metiléster-fosfonio <u>1a</u> , $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3\text{Br}$, a presión atmosférica, a 160°C.	9
2.1.3.-	Estudio de la termólisis del metiléster-fosfonio <u>1a</u> , $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3\text{Br}$, a presión reducida, a 134°C.	9
2.1.4.-	Estudio de la termólisis de <u>1a</u> a presión reducida, a 163°C.	10
2.1.5.-	Comportamiento del metiléster-fosfonio <u>1a</u> en solución, a 61°C.	10
2.1.6.-	Estudio del comportamiento del metiléster-fosfonio <u>1a</u> en presencia de metóxicarbonilmetilidentrifenilfosforano (<u>4</u>), $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH-CO}_2\text{CH}_3$, a presión atmosférica y 140°C.	11
2.1.7.-	Reactividad del metiléster-fosfonio <u>1a</u> en presencia de cloruro de benzoilo a presión atmosférica y 160°C.	11
2.1.8.-	Reactividad del metiléster-fosfonio <u>1a</u> en presencia de bromuro de bencilo a presión atmosférica y 134°C.	12

2.2.- Pirólisis de cloruro de metoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (<u>Ib</u>), Ph ₃ P ⁺ -CH ₂ -CO ₂ CH ₃ Cl ⁻ .	
2.2.1.- Estudio de la termólisis de <u>Ib</u> a presión atmosférica, a 150°C.	13
2.3.- Pirólisis de bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (<u>Ila</u>), Ph ₃ P ⁺ -CH ₂ -CO ₂ CH ₂ CH ₃ Br ⁻ .	
2.3.1.- Termólisis de <u>Ila</u> a presión atmosférica y a 152°C.	13
2.3.2.- Estudio de la termólisis de <u>Ila</u> a presión atmosférica y a 160°C.	14
2.3.3.- Termólisis del etiléster-fosfonio <u>Ila</u> a presión reducida y a 135°C.	14
2.3.4.- Estudio de la termólisis del etiléster-fosfonio <u>Ila</u> a presión reducida y a 160°C.	15
2.3.5.- Reactividad del etiléster-fosfonio <u>Ila</u> en presencia de p-metoxi benzaldehído a presión atmosférica y 148°C.	16
2.3.6.- Reactividad del etiléster-fosfonio <u>Ila</u> en presencia de p-nitro benzaldehído a presión atmosférica y 142°C.	16
2.3.7.- Estudio de la termólisis del etiléster-fosfonio <u>Ila</u> en presencia de anhídrido succínico a presión atmosférica y 153°C.	17
2.3.8.- Estudio de termólisis del etiléster-fosfonio <u>Ila</u> en presencia de bromuro de bencilo a presión atmosférica y 142°C.	17
2.4.- Pirólisis de cloruro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (<u>Ilb</u>), Ph ₃ P ⁺ -CH ₂ -CO ₂ CH ₂ CH ₃ Cl ⁻ .	
2.4.1.- Estudio del comportamiento de <u>Ilb</u> a presión atmosférica y a 145°C.	18
2.4.2.- Estudio de la descomposición de una suspensión del etiléster- fosfonio <u>Ilb</u> en benceno a 80°C.	18
2.5.- Pirólisis de p-toluensulfonato de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (<u>Ilc</u>), Ph ₃ P ⁺ -CH ₂ -CO ₂ CH ₂ CH ₃ TsO ⁻ .	
2.5.1.- Estudio del comportamiento del tosilato-fosfonio <u>Ilc</u> a presión reducida y a 165°C.	19
2.5.2.- Termólisis del tosilato-fosfonio <u>Ilc</u> en presencia de bromuro de litio, a presión atmosférica y a 142°C.	19

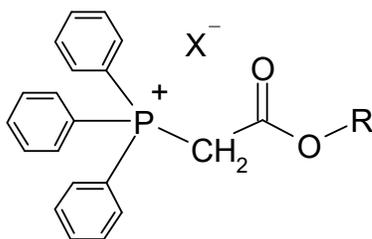
2.6.- Pirólisis de bromuro de isopropoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (<u>IIIa</u>), Ph ₃ P ⁺ -CH ₂ -CO ₂ CH(CH ₃) ₂ Br.	
2.6.1.- Estudio de la termólisis del i-propiléster-fosfonio <u>IIIa</u> a presión atmosférica y a 152°C.	20
2.6.2.- Estudio de la termólisis del i-propiléster-fosfonio <u>IIIa</u> a presión reducida y a 152°C.	21
2.7.- Pirólisis de cloruro de isopropoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (<u>IIIb</u>), Ph ₃ P ⁺ -CH ₂ -CO ₂ CH(CH ₃) ₂ Cl.	
2.7.1.- Estudio del comportamiento de <u>IIIb</u> a presión atmosférica y a 157°C....	21
2.8.- Pirólisis de bromuro de t-butoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (<u>IVa</u>), Ph ₃ P ⁺ -CH ₂ -CO ₂ C(CH ₃) ₃ Br.	
2.8.1.- Termólisis del t-butiléster-fosfonio <u>IVa</u> a presión atmosférica y a 210°C.	22
2.8.2.- Estudio de la descomposición del t-butiléster-fosfonio <u>IVa</u> en suspensión con benceno a 80°C.....	23
2.9.- Pirólisis de cloruro de t-butoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (<u>IVb</u>), Ph ₃ P ⁺ -CH ₂ -CO ₂ C(CH ₃) ₃ Cl.	
2.9.1.- Estudio de la descomposición térmica de <u>IVb</u> a presión atmosférica y a 165°C.	23
3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	24
3.1.- Pirólisis de bromuro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (<u>Ia</u>).....	26
3.1.1.- Estudio de la termólisis de <u>Ia</u> a presión atmosférica y a 140°C.	27
3.1.2.- Estudio de la termólisis de <u>Ia</u> a presión atmosférica y a 160°C.	29
3.1.3.- Estudio de la termólisis de <u>Ia</u> a presión reducida (10mmHg) y a 134°C.	30
3.1.4.- Estudio de la termólisis de <u>Ia</u> a presión reducida (10mmHg) y a 163°C.	32
3.1.5.- Estudio de la descomposición térmica del éster-fosfonio <u>Ia</u> en solución de cloroformo.	33

3.1.6.- Estudio de la termólisis del bromuro del metiléster-fosfonio <u>Ia</u> en presencia de metoxycarbonilmetilidentrifenilfosforano (4) a presión atmosférica y a 140°C.	35
3.1.7.- Estudio de termólisis del bromuro de metoxycarbonilmetiltrifenil fosfonio (<u>Ia</u>) en presencia de cloruro de benzoilo a presión atmosférica y a 160°C.	36
3.1.8.- Estudio de la termólisis del metiléster-fosfonio <u>Ia</u> en presencia de bromuro de bencilo a presión atmosférica y a 134°C.	37
3.2.- Pirólisis de Cloruro de Metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (<u>Ib</u>).	
3.2.1.- Estudio de la pirólisis de cloruro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (<u>Ib</u>) a presión atmosférica y a 150°C.	39
3.3.- Pirólisis de bromuro de etoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (<u>IIa</u>).	
3.3.1.- Estudio a presión atmosférica y a 152°C.	40
3.3.2.- Estudio de la pirólisis del etiléster-fosfonio <u>IIa</u> a presión atmosférica y a 160°C.	41
3.3.3.- Estudio de la pirólisis de etiléster-fosfonio <u>IIa</u> a presión reducida (10mmHg) y a 135°C.	43
3.3.4.- Estudio de la pirólisis del etiléster-fosfonio <u>IIa</u> a presión reducida (10mmHg) y a 160°C.	45
3.3.5.- Estudio de la termólisis del etiléster-fosfonio <u>IIa</u> en presencia de 47-metoxi-benzaldehido a presión atmosférica y a 148°C.	47
3.3.6.- Estudio de la termólisis del etiléster-fosfonio <u>IIa</u> en presencia de p-nitro-benzaldehido a presión atmosférica y a 142°C.	48
3.3.7.- Estudio de la termólisis del etiléster-fosfonio <u>IIa</u> en presencia de anhídrido succínico a presión atmosférica y a 153°C.	50
3.3.8.- Estudio de la termólisis del etiléster-fosfonio <u>IIa</u> en presencia de bromuro de bencilo a presión atmosférica y a 142°C.	51
3.4.- Pirólisis de cloruro de etoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (<u>IIb</u>).	
3.4.1.- Estudio a presión atmosférica y a 145°C.	53

3.4.2.- Estudio del comportamiento del etiléster-fosfonio <u>IIb</u> en suspensión de benceno a 80°C.....	54
3.5.- Pirólisis de p-toluensulfonato de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (<u>IIc</u>).	
3.5.1.- Estudio a presión reducida (20mmHg) y a 165°C.....	55
3.5.2.- Estudio de la termólisis del tosilato de etiléster-fosfonio <u>IIc</u> en presencia de bromuro de litio, a presión atmosférica y a 142°C.....	56
3.6.- Pirólisis del bromuro de isopropoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (<u>IIIa</u>).	
3.6.1.- Estudio a presión atmosférica y a 152°C.....	57
3.6.2.- Estudio de la termólisis del i-propiléster-fosfonio <u>IIIa</u> a presión reducida (10mmHg) y a 152°C.....	58
3.7.- Pirólisis de cloruro de isopropoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (<u>IIIb</u>).	
3.7.1.- Estudio a presión atmosférica y a 157°C.....	59
3.8.- Pirólisis de bromuro de t-butoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (<u>IVa</u>).	
3.8.1.- Estudio a presión atmosférica y a 210°C.....	59
3.8.2.- Estudio del comportamiento térmico del t-butiléster-fosfonio <u>IVa</u> suspendido en benceno a 80°C.	60
3.9.- Pirólisis de cloruro de t-butoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (<u>IVb</u>).	
3.9.1.- Estudio a presión atmosférica y a 165°C.....	61
4.- CONCLUSIONES	63
5.- APÉNDICE.....	66
6.- BIBLIOGRAFÍA	68

1.- INTRODUCCIÓN

Las sales de fosfonio son compuestos organofosforados representados por la fórmula general $R_4P^+X^-$ donde el átomo de fósforo presenta una geometría tetraédrica, R puede ser un grupo alquilo y/o arilo y X es una estructura aniónica, simple o compleja, inorgánica u orgánica.^{1a} Las sales de fosfonio, son excelentes intermediarios de síntesis, comúnmente empleados para la obtención de iluros de fósforo, a través de reacciones con bases inorgánicas o por transilidaciones.^{1b} Estas reacciones normalmente transcurren a bajas temperaturas. Las sales de ésteres-fosfonio comprendidas en este trabajo se representan en la Figura 1 y se preparan por reacción a temperatura ambiente de un éster α -halogenado con trifenilfosfina.^{2,3,4,5} Con estas consideraciones resulta interesante estudiar el comportamiento térmico de sales de éster-fosfonio en el estado de fusión. Por otra parte, la mayoría de las reacciones de los compuestos orgánicos transcurren en solventes orgánicos y estos solventes dan cuenta en una gran proporción del material de desecho generado en el laboratorio. Así, una promoción de la “química verde” (green chemistry) es de un alto interés para la industria química, la investigación y la docencia en el laboratorio, donde por razones ambientales, de salud y económicas se procura suprimir el uso de solventes.^{6a-6e}



R = -Me, -Et, -i-Pr, -t-Bu; X = Br⁻, Cl⁻, TsO⁻.

Figura 1

En analogía con la descomposición pirolítica de ésteres y xantatos⁷ las sales de alcóxicarbonilalquiltrifenilfosfonio se descomponen cuando son calentadas cerca de su estado de fusión generando como productos sales de metiltrifenilfosfonio, una olefina y dióxido de carbono cuando R (Figura 1) es igual o mayor a dos átomos de carbono y con al menos un átomo de hidrógeno como sustituyente en el C_β (Figura 2).

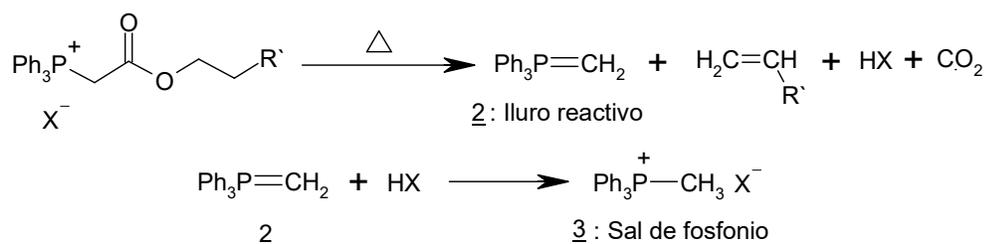


Figura 2

Se ha propuesto que a temperaturas entre 130° y 225°C, a presión normal, la especie aniónica actúa como base para abstraer un protón dando lugar a una β-eliminación con desprendimiento de dióxido de carbono, ácido y formación de un iluro reactivo **2**, el cual reacciona con el ácido generado en la descomposición para originar una nueva sal de fosfonio estable, Ph₃P⁺-CH₃X⁻ (**3**).^{8a,8b,9,10}

Una condición fundamental para el desarrollo de esta descomposición es que el grupo alcóxicarbonilo esté como sustituyente en el carbono alfa relativo al átomo de fósforo y que el fragmento alquílico del grupo alcoxi sea igual o mayor a dos átomos de carbono. Esta descomposición pirolítica se ha usado convenientemente en la síntesis de olefinas superiores.^{8a,8b} Sin embargo, cuando el grupo alcoxi es de bajo peso molecular su aplicación es muy limitada dada la alta volatilidad de los alquenos formados. Por esta razón, la termólisis de sales de ésteres-fosfonio donde el grupo éster deriva de alcoholes de bajo peso molecular, ha sido poco estudiada.¹¹

Este estudio comprende la pirólisis de sales de ésteres-fosfonio (Figura 1), el análisis y detección de las especies intermediarias generadas, el estudio de la reactividad de estas especies en el estado de fusión, la caracterización estructural de los productos formados y finalmente, un aporte mecanístico para las reacciones ocurridas en el estado de fusión.

Las especies reactivas formadas en el estado fusión pueden encontrar una aplicación sintética en reacciones efectuadas en ausencia de solventes.

2.- MATERIALES Y MÉTODOS

En la caracterización estructural de los compuestos obtenidos se emplearon los siguientes métodos y su respectiva instrumentación.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se realizaron en un espectrómetro BRUKER, modelo AVANCE DRX 300, utilizando tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. Los desplazamientos químicos se expresan en partes por millón (ppm) respecto al TMS y las constantes de acoplamiento (J) en Hertz (Hz). Se emplean las siguientes abreviaturas: singulete (s), doblete (d), triplete (t), cuarteto (c), (sept) septeto, multiplete (m) y señal ancha (a).

Las temperaturas de fusión (pf) se determinaron en un equipo Electrothermal 9200.

Los solventes y reactivos utilizados fueron Merck de calidad pa o ps.

Los α -haloésteres utilizados para generar las sales de fosfonio se obtuvieron por métodos convencionales de esterificación de los ácidos α -halocarboxílicos con los correspondientes alcoholes.¹⁵

Las termólisis de las sales de ésteres-fosfonio se caracterizan por ocurrir con un notorio desprendimiento de gases cuyo término se estimó para limitar el tiempo de descomposición. Los productos obtenidos en la termólisis se caracterizaron por ¹H-RMN y cuando es necesario, sus espectros se comparan con estándares. En ciertos casos definidos una mejor caracterización estructural se logra por recristalización de los crudos obtenidos en la termólisis.

Las resonancias ¹H-RMN típicas obtenidas para los productos de termólisis permiten, a través de sus relaciones integrales obtener los porcentajes relativos de los productos en mezcla, lo cual lleva a definir intermediarios y precursores, estimando los balances de masa.

Los espectros ¹H-RMN usados para caracterizar a los productos de termólisis se presentan en la sección apéndice.

2.A.- Método general para la obtención de sales de alcóxicarbonilmetil trifenilfosfonio ($\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{CO}_2\text{RX}^-$).

Las sales de ésteres-fosfonio se preparan por reacción de la trifenilfosfina, Ph_3P , con los correspondientes α -haloésteres, usando benceno anhidro como solvente, a temperatura ambiente, y con agitación durante períodos de tiempo que variaron entre 4 y 24h.

Los análisis de los espectros de las sales de ésteres-fosfonio son:

- i) Bromuro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**Ia**), $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3\text{Br}^-$, 97%, pf: 161-162°C ^{2,16}, $^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 3,61 (s, 3H), 5,60 (d, 2H, J=14Hz), 7,66-7,94 (m, 15H) ppm.
- ii) Cloruro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**Ib**), $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3\text{Cl}^-$, 95%, pf: 152-153°C, $^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 3,60 (s, 3H), 5,55 (d, 2H, J=14Hz), 7,63-7,92 (m, 15H) ppm.
- iii) Bromuro de etoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IIa**), $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{Br}^-$, 97%, pf: 155-156°C ^{2,17}, $^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 1,00 (t, 3H, J=7Hz), 4,00 (c, 2H, J=7Hz), 5,50 (d, 2H, J=14Hz), 7,70 (m, 15H) ppm.
- iv) Cloruro de etoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IIb**), $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{Cl}^-$, 90%, pf: 121-122°C, $^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 1,00 (t, 3H, J=7Hz), 3,99 (c, 2H, J=7Hz), 5,48 (d, 2H, J=14Hz), 7,70 (m, 15H) ppm.
- v) Bromuro de isopropoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IIIa**), $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Br}^-$, 94%, pf: 150-151°C, $^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 1,03 (d, 6H, J=6Hz), 4,84 (sept, 1H, J=6Hz), 5,5 (d, 2H, J=14Hz), 7,65-7,95 (m, 15H) ppm.

vi) Cloruro de isopropoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IIIb**),

$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$, 90%, pf: 157-158°C, $^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 1,02 (d, 6H, J=6Hz), 4,82 (sept, 1H, J=6Hz), 5,5 (d, 2H, J=14Hz), 7,64-7,97 (m, 15H) ppm.

vii) Bromuro de terbutoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IVa**),

$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$, 96%, pf: 175-176°C, $^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 1,22 (s, 9H), 5,50 (d, 2H, J=14Hz), 7,67-7,99 (m, 15H) ppm.

viii) Cloruro de terbutoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IVb**),

$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$, 90%, pf: 169-170°C, $^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 1,21 (s, 9H), 5,45 (d, 2H, J=14Hz), 7,65-7,96 (m, 15H) ppm.

2.B.- Síntesis del p-toluenosulfonato de etoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIc**), $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{TsO}^-$.**

Esta sal se genera por reacción del etoxycarbonilmetilidentrifenilfosforano, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, con ácido p-toluensulfónico, disueltos en benceno en cantidades equimolares. De inmediato se observa la formación y separación de un precipitado, el cual después de dos horas de reacción se filtra al vacío y se lava con benceno. El producto se obtiene con un 85% de rendimiento, pf: 165-166°C ^{5,18}; $^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 1,01 (t, 3H, J=7Hz), 2,29 (s, 3H), 3,98 (c, 2H, J=7Hz), 5,11 (d, 2H, J=14Hz), 7,04 (d, 2H, J=8Hz), 7,64-7,83 (m, 17H) ppm.

2.C.- Síntesis de bromuro de fenaciltrifenilfosfonio (21a),



Se disuelven en 20mL de benceno seco 1,71g (6,5mmol) de trifenilfosfina y 1,29g (6,5mmol) de bromoacetofenona. La solución se agita por 24h a temperatura ambiente. El precipitado formado es filtrado, lavado con benceno y secado en estufa de vacío hasta peso constante. Se obtienen 1,96g (65%) de bromuro de fenaciltrifenilfosfonio (21a) pf: 263,1-267,3°C, el cual es recristalizado en una mezcla metanol/acetato de etilo 1:1 pf: 272,0-274,6°C.¹⁹

¹H-RMN(CDCI₃): 6,39 (d, 2H J=11Hz), 7,51 (t, 2H, J=8Hz), 7,66 (m, 7H), 7,76 (t, 3H, J=6Hz), 7,95 (m, 6H), 8,39 (d, 2H, J=8Hz) ppm.

2.1.- Pirólisis de bromuro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (1a),



2.1.1.- Estudio de la termólisis del metiléster-fosfonio 1a a presión atmosférica, a 140°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL acoplado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agrega 2g (4,81mmol) de bromuro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (1a). El sistema es calentado en un baño de silicona, registrando su temperatura con otro termómetro, hasta 140°C por 35 minutos a presión atmosférica. Se obtienen 1,3g de producto crudo pf. 190-192°C, el cual al analizarlo por espectroscopía de resonancia de protones encontrando la presencia de bromuro de metiltrifenilfosfonio (3a) en un 48,2%, bromuro de etiltrifenilfosfonio (8a) en un 28,1% y óxido de trifenilfosfina (5) en un 23,7%.

Se pesaron 0,65g de sólido y como prueba se recristalizó en una mezcla cloroformo/acetato de etilo 1:1 obteniendo 0,44g de sólido blanco pf. 212°C no

analizado que correspondería a bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20} mezclado con bromuro de etiltrifenilfosfonio (**8a**)¹⁶ que tiene punto de fusión menor.

**2.1.2.- Estudio de la termólisis del metiléster-fosfonio la,
Ph₃P⁺-CH₂-CO₂CH₃Br⁻, a presión atmosférica, a 160°C.**

En un balón cónico de dos bocas de 25mL acoplado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agregan 2,06g (4,96mmol) de bromuro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**la**). El sistema es calentado en un baño de silicona, registrando su temperatura con otro termómetro, hasta 160°C por 1,5h a presión atmosférica. Se obtienen 1,85g de sólido crudo y analizado por espectroscopía de resonancia de protones arrojando un 43,9% bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20}, 43,6% bromuro de etiltrifenilfosfonio (**8a**)¹⁶ y un 12,5% óxido de trifenilfosfina (**5**).

**2.1.3.- Estudio de la termólisis del metiléster-fosfonio la,
Ph₃P⁺-CH₂-CO₂CH₃Br⁻, a presión reducida, a 134°C.**

En un balón cónico de dos bocas de 25mL acoplado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agrega 2g (4,81mmol) de bromuro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**la**). El sistema es calentado en un baño de silicona hasta 134°C por 1h a una presión de 10mmHg. Se obtiene 1,68g de un sólido crudo color anaranjado oscuro pf. 225-227°C, el cual es analizado por espectroscopía de protones, constatando la presencia de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**) en un 51,6%, óxido de trifenilfosfina (**5**) en un 40,1% y bromuro de etiltrifenilfosfonio (**8a**)¹⁶ en un 8,3%. Esta mezcla de sólidos se recrystalizó con cloroformo/acetato de etilo 1:1

obteniendo 0,55g de cristales pf. 232°C que corresponden a bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**).^{16,20}

2.1.4.- Estudio de la termólisis de la a presión reducida, a 163°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL acoplado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agrega 3g (7,22mmol) de bromuro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**la**). Esta vez el refrigerante en su parte superior está conectado a una red de vacío. El sistema es calentado en un baño de silicona hasta 163°C por 1h a una presión de 10mmHg. Se obtienen 2,36g de producto crudo, el cual por espectroscopía de protones establece la presencia de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20} en un 44,7%, de óxido de trifenilfosfina (**5**) en un 39,5% y de bromuro de etiltrifenilfosfonio (**8a**)¹⁶ en un 15,8%.

2.1.5.- Comportamiento del metiléster-fosfonio la en solución, a 61°C.

En un balón de 100mL acoplado con un refrigerante se agregan 3g (7,22mmol) de bromuro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**la**) y se disuelven en 25mL de cloroformo. La solución es agitada y calentada por 14h procurando no sobrepasar un suave reflujo. Transcurrido este tiempo, el solvente es eliminado en rota evaporador recuperando 2,71g de sólido amarillo pf. 150-153°C, el cual analizado por espectroscopía de protones caracteriza al bromuro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**la**) en un 47,7%, al bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**) en un 28,8%, óxido de trifenilfosfina (**5**) en un 13,7% y al bromuro de etiltrifenilfosfonio (**8a**) en un 9,8%. Este sólido se recristalizó en una mezcla cloroformo/acetato de etilo 1:1 para dar 0,67g de un sólido amarillo pf. 152-153°C, el cual por espectroscopía de protones arroja bromuro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**la**) en un 50,3%, bromuro de

metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20} en un 25,7%, óxido de trifenilfosfina (**5**) en un 14,4% y bromuro de etiltrifenilfosfonio (**8a**)¹⁶ en un 9,6%.

2.1.6.- Estudio del comportamiento del metiléster-fosfonio la en presencia de metoxycarbonilmetilidentrifenilfosforano (4**), $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$, a presión atmosférica y 140°C.**

En un balón cónico de dos bocas de 25mL acoplado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agrega 1g (2,41mmol) de bromuro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**la**) y 0,81g (2,41mmol) de metoxycarbonilmetilidentrifenilfosforano (**4**). El calentamiento se realiza en un baño de silicona hasta 140°C por 40 minutos a presión atmosférica. Se obtuvieron 0,87g de un crudo pf. 190-192°C, posteriormente recristalizado en mezcla cloroformo/acetato de etilo 1:1, pf: 197-199°C. ¹H-RMN determina la presencia de bromuro de etiltrifenilfosfonio (**8a**)¹⁶ en un 30,0% y bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20} en un 70,0%.

2.1.7.- Reactividad del metiléster-fosfonio la en presencia de cloruro de benzoilo a presión atmosférica y 160°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL adaptado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agregan 1,5g (3,61mmol) de bromuro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**la**) y 2,5mL (3,03g, 21,55mmol, d=1,211g/mL) de cloruro de benzoilo. El calentamiento se realiza en un baño de silicona a 160°C por 1h a presión atmosférica. Transcurrida la pirólisis se obtiene un precipitado amarillo y un exceso de cloruro de benzoilo. Esta mezcla es filtrada y el sólido lavado con éter de petróleo y secado para dar 1,3g de producto crudo para ser analizado por resonancia de protones. La muestra filtrada, lavada y secada tiene 85,3% de

cloruro de fenaciltrifenilfosfonio (**21b**)¹⁹ y 14,7% de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20}, determinados por ¹H-RMN.

Se determinó por espectroscopía que el líquido filtrado es el exceso de cloruro de benzoilo con óxido de trifenilfosfina (**5**) y trazas de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**) y cloruro de fenaciltrifenilfosfonio (**21b**).

El análisis del espectro del cloruro de fenaciltrifenilfosfonio es congruente con el patrón preparado en el laboratorio.

2.1.8.- Reactividad del metiléster-fosfonio la en presencia de bromuro de bencilo a presión atmosférica y 134°C.

En un balón cónico de dos bocas de 50mL acoplado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agrega 2g (4,81mmol) de bromuro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**la**) y 3mL (4,32g, 25,24mmol, d=1,439g/mL) de bromuro de bencilo. El calentamiento se realiza en un baño de silicona a 134°C durante 1,5h a presión atmosférica. Durante la termólisis se obtiene una suspensión que es filtrada dando 1,85g de sólido impuro pf. 218°C. Mediante espectroscopía de protones se define la presencia de un 51,3% de bromuro de bencilmetiltrifenilfosfonio (**22**), 29,0% de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20} y óxido de trifenilfosfina (**5**) en un 19,7%.

**2.2.- Pirólisis de cloruro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (lb),
 $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3\text{Cl}^-$.**

2.2.1.- Estudio de la termólisis de lb a presión atmosférica, a 150°C.

En un balón cónico de 25mL acoplado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se adicionan 1,47g (3,96mmol) de cloruro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (lb). El calentamiento se realiza en un baño de silicona a 150°C por 1,3h a presión atmosférica. Se obtienen 1,23g de un producto crudo, el cual por espectroscopía muestra un 49,5% de cloruro de metiltrifenilfosfonio (3b)^{20,21,22} y 50,5% de óxido de trifenilfosfina (5).

**2.3.- Pirólisis de bromuro de etoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (lla),
 $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{Br}^-$.**

2.3.1.- Termólisis de lla a presión atmosférica y a 152°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL acoplado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agregan 3g (6,99mmol) de bromuro de etoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (lla). Esta vez el refrigerante en su parte superior tiene conectado un tubo para salida de gases cuyo extremo se encuentra sumergido en 100mL de una solución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ al 10% contenida en un matraz Erlenmeyer de 250mL para determinar la eliminación de CO_2 mediante la formación de carbonato de bario.²⁰ El sistema es calentado en un baño de silicona hasta alcanzar los 152°C durante 2h a presión atmosférica. Se observa la aparición de precipitado en el matraz Erlenmeyer no siendo cuantificado. Se obtienen 2,4g de un sólido crudo, el cual por espectroscopía de protones determina la presencia de un 72,8% bromuro

de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20} y 27,2% de óxido de trifenilfosfina (**5**). Con el fin de aislar óxido de trifenilfosfina (**5**) el producto crudo es lavado con benceno para extraer el óxido, que luego es precipitado con la adición de éter de petróleo 40-60°C. Este sólido es recristalizado en tetracloruro de carbono dando 0,06g de cristales de óxido de trifenilfosfina, pf: 153,8-154°C, corroborado por espectroscopía.

2.3.2.- Estudio de la termólisis de Ila a presión atmosférica y a 160°C.

En un balón cónico de dos bocas de 50mL provisto de un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agregan 2g (4,66mmol) de bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**Ila**). El sistema es calentado en un baño de silicona hasta alcanzar los 160°C por 1,5h a presión atmosférica. Durante la pirolisis, por la parte superior del refrigerante es detectada la salida de ácido con papel indicador de pH humedecido con agua destilada y con una bageta humedecida en amoníaco. Se obtiene 1,52g de producto crudo el cual mediante resonancia de protones permite identificar la presencia de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20} en un 52,2% y el 47,8% restante corresponde a óxido de trifenilfosfina (**5**).

2.3.3.- Termólisis del etiléster-fosfonio Ila a presión reducida y a 135°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL provisto de un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agregan 3g (6,99mmol) de bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**Ila**). Esta vez el refrigerante en su parte superior está conectado a una red de vacío. El sistema es calentado en un baño de silicona a 135°C durante 2,2h, a una presión de 10mmHg. Se obtienen 2,7g de crudo analizado por espectroscopía de resonancia de protones para identificar bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**) en

un 54,8%, bromuro de 3-carboetoxi-3-trifenilfosforaniliden-2-oxopropanotrifetil fosfonio (**12a**) en un 15,5%, bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IIa**) en un 2,4% y óxido de trifetilfosfina (**5**) en un 27,3%.

El crudo obtenido es recristalizado en una mezcla diclorometano/benceno obteniendo cristales pf. 187-188.2°C que corresponden a bromuro de 3-carboetoxi-3-trifenilfosforaniliden-2-oxopropanotrifetilfosfonio (**12a**)^{21,23,24} en un 45,6%, bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20} en un 37,9%, bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IIa**)^{2,17} en un 13,1% y óxido de trifetilfosfina (**5**) en un 3,4%.

2.3.4.- Estudio de la termólisis del etiléster-fosfonio **IIa a presión reducida y a 160°C.**

En un balón cónico de dos bocas de 25mL provisto de un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agregan 2g (4,66mmol) de bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IIa**). El refrigerante en su parte superior está conectado a una red de vacío y el sistema se calienta en un baño de silicona a 160°C por 1,5h a 10mmHg. Se obtiene 1,47g de producto crudo al cual se le realizó un espectro de protones, presentando un 42,5% de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20} y un 57,5% de óxido de trifetilfosfina (**5**).

El crudo es lavado con benceno y posteriormente evaporado para dar un residuo sólido, pf: 156°C, determinando por espectroscopía de protones que se trata de óxido de trifetilfosfina (**5**).

2.3.5.- Reactividad del etiléster-fosfonio Ila en presencia de p-metoxi benzaldehido a presión atmosférica y 148°C.

En un balón cónico de dos bocas de 100mL provisto de un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agregan 10g (23mmol) de bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (Ila) y 2,83mL (3,17g, 23mmol) de p-metoxibenzaldehido. El calentamiento se realiza en un baño de silicona a 148°C durante 5,5h a presión atmosférica. El crudo es filtrado, lavado con una pequeña porción de benceno tratando de eliminar pocas cantidades de aldehido y luego secado obteniendo 8,1g de un sólido amarillo pf. 220-230°C. Por otra parte, el p-metoxibenzaldehido es recuperado cuantitativamente, rectificado por destilación y caracterizado por espectroscopía de protones con patrón comercial.

El sólido es recristalizado en una mezcla cloroformo/acetato de etilo para dar 4,61g de bromuro de metiltrifenilfosfonio (3a), pf: 229-230°C.^{16,20}

2.3.6.- Reactividad del etiléster-fosfonio Ila en presencia de p-nitro benzaldehido a presión atmosférica y 142°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL acoplado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agregan 2,5g (5,82mmol) de bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (Ila) y 0,88g (5,82mmol) de p-nitrobenzaldehido. El calentamiento se realiza en un baño de silicona a 142°C durante 1h a presión atmosférica. Se obtienen 2,97g de producto crudo cuyo espectro de protones mostró un 30,6% de p-nitrobenzaldehido, 30,9% de bromuro de metiltrifenilfosfonio (3a)^{16,20}, 8,7% de p-nitrocínamate de etilo (23)¹¹, 16,0% de bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (Ila)^{2,17} y 13,8% de óxido de trifenilfosfina (5).

2.3.7.- Estudio de la termólisis del etiléster-fosfonio Ila en presencia de anhídrido succínico a presión atmosférica y 153°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL adaptado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agregan 2,04g (4,75mmol) de bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (Ila) y 2,4g (23,98mmol) de anhídrido succínico. El calentamiento se realiza en un baño de silicona a 153°C por 1,5h a presión atmosférica. Transcurrida la pirólisis se obtiene 1,6g de crudo analizado por espectroscopía de protones para definir un 82,7% de bromuro de metiltrifenilfosfonio (3a)^{16,20} y un 17,3% de óxido de trifenilfosfina (5), descartando en este cálculo el exceso de anhídrido succínico.

2.3.8.- Estudio de termólisis del etiléster-fosfonio Ila en presencia de bromuro de bencilo a presión atmosférica y 142°C.

En un balón cónico de dos bocas de 50mL acoplado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agrega 2g (4,66mmol) de bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (Ila) y 3mL (4,32g, 25,24mmol, d=1,439g/mL) de bromuro de bencilo. El calentamiento se realiza en un baño de silicona a 142°C durante 2h a presión atmosférica. De la pirólisis se obtiene una suspensión que es filtrada, lavada con éter de petróleo 40-60°C y secada dando 1,59g de producto crudo pf. 227°C, que en espectroscopía de protones muestra un 81,8% de bromuro de metiltrifenilfosfonio (3a) y un 18,2% de óxido de trifenilfosfina (5), sin embargo, se observan trazas de bromuro de bencilmetiltrifenilfosfonio. Este sólido es recrystalizado en una mezcla cloroformo/acetato de etilo 3:1 dando 0,74g de sólido pf. 227°C^{16,20} que corresponde a bromuro de metiltrifenilfosfonio.

**2.4.- Pirólisis de cloruro de etoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIb),
 $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{Cl}^-$.**

2.4.1.- Estudio del comportamiento de IIb a presión atmosférica y a 145°C.

En un balón cónico de 25mL acoplado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se adicionan 2g (5,19mmol) de cloruro de etoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIb). El calentamiento se realiza en un baño de silicona a 145°C durante 2,3h a presión atmosférica. Se obtienen 1,7g de producto crudo, el cual por espectroscopía H^1 -RMN muestra un 95,0% de cloruro de metiltrifenilfosfonio (3b)^{20,21,22} y 5,0% de óxido de trifenilfosfina (5).

2.4.2.- Estudio de la descomposición de una suspensión del etiléster-fosfonio IIb en benceno a 80°C.

Se agregan 1g (2,59mmol) de cloruro de etoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIb) y 35mL de benceno en un balón cónico de 100mL acoplado con un condensador de reflujo. Esta mezcla heterogénea es calentada a reflujo por 36h y luego filtrada. De las aguas madres evaporadas no queda residuo, en cambio, se aísla cuantitativamente 0,81g (2,59mmol) de un sólido blanco filtrado que corresponde a cloruro de metiltrifenilfosfonio (3b) impuro, pf: 220-223°C, comprobado por espectro de protones. Este sólido es recrystalizado en una mezcla cloroformo/acetato de etilo obteniendo la sal de fosfonio 3b, pf: 220-221,3°C^{20,21,22}.

2.5.- Pirólisis de p-toluensulfonato de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIc), $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{TsO}^-$.

2.5.1.- Estudio del comportamiento del tosilato-fosfonio IIc a presión reducida y a 165°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL provisto de un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema, se agregan 3g (5,76mmol) de p-toluensulfonato de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio pf. 164,5-166°C. Esta vez el refrigerante en su parte superior está conectado a una red de vacío y el sistema es calentado en un baño de silicona a 165°C durante 1h a una presión de 20mmHg. El crudo color café oscuro obtenido de la pirólisis es demasiado duro por lo que es disgregado con acetona, filtrado y secado para dar 1,14g de sólido pf. 163,6-165,5°C, determinando por espectroscopía de protones la presencia de p-toluensulfonato de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIc)^{5,18} en un 87,9% y p-toluensulfonato de metiltrifenilfosfonio (3c)²⁵ en un 12,1%.

Las aguas madres provenientes del lavado del crudo con acetona son evaporadas dando 1,71g de una resina roja no analizada.

Este sólido es recrystalizado en una mezcla cloroformo/acetato de etilo obteniendo 0,71g de cristales pf. 165-169,5°C^{5,18} correspondiente a p-toluensulfonato de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIc).

2.5.2.- Termólisis del tosilato-fosfonio IIc en presencia de bromuro de litio, a presión atmosférica y a 142°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL provisto de un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema, se agrega 0,33g (3,8mmol) de bromuro de litio y 2g (3,8mmol) de p-toluensulfonato de

etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IIc**). En la parte superior del refrigerante se adapta una salida de gases que en el otro extremo se encuentra sumergido en 50mL de una solución de Ba(OH)₂ contenida en un matraz Erlenmeyer de 100mL.²⁰ El calentamiento se realiza en un baño de silicona a 142°C a presión atmosférica durante 1h, observando la aparición de un precipitado color blanco en el matraz que contiene la solución de hidróxido de bario (no cuantificado). Se obtiene de la pirólisis 2g de sólido pastoso color blanco el cual consta en un 45,0% de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20}, un 50% de p-toluensulfonato de litio (**24**) y un 5% de óxido de trifenilfosfina (**5**).

2.6.- Pirólisis de bromuro de isopropoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIIa**), Ph₃P⁺-CH₂-CO₂CH(CH₃)₂Br⁻.**

2.6.1.- Estudio de la termólisis del i-propiléster-fosfonio **IIIa a presión atmosférica y a 152°C.**

En un balón cónico de dos bocas de 25mL provisto de un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema, se agregan 2g (4,51mmol) de bromuro de isopropoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IIIa**). El calentamiento se realiza en un baño de silicona a 152°C por 1h a presión atmosférica obteniendo 1,69g de producto crudo, el cual presenta 69,6% de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**), 22,4% de óxido de trifenilfosfina (**5**), 4,4% de material de partida (**IIIa**) y 3,6% de bromuro de 3-carboisopropoxi-3-trifenilfosforaniliden-2-oxopropanotrifenilfosfonio (**15a**). Este sólido es disgregado con acetona y filtrada dando 0,57g de sólido pf. 203°C que está compuesto de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20} en un 95,4%, material de partida **IIIa** en un 3,1% y bromuro de 3-carboisopropoxi-3-trifenilfosforaniliden-2-oxopropano trifenilfosfonio (**15a**)^{21,23,24} en un 1,5%.

2.6.2.- Estudio de la termólisis del i-propiléster-fosfonio IIIa a presión reducida y a 152°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL provisto de un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema, se agrega 2g (4,51mmol) de bromuro de isopropoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIIa). Esta vez el refrigerante en su parte superior está conectado a una red de vacío y el sistema es calentado en un baño de silicona a 152°C a una presión de 10mmHg durante 1h, obteniendo 1,62g de producto crudo, el cual presenta un 39,5% de bromuro de metiltrifenilfosfonio (3a), un 34,8% de óxido de trifenilfosfina (5), un 21,3% de material de partida IIIa y 4,4% de bromuro de 3-carboisopropoxi-3-trifenilfosforaniliden-2-oxopropanotrifenilfosfonio (15).^{21,23,24}

Este sólido es recrystalizado en una mezcla cloroformo/acetato de etilo 1:3 dando 0,12g de sólido que está compuesto de bromuro de metiltrifenilfosfonio (3a)^{16,20} en un 94,7%, trazas de material de partida y óxido de trifenilfosfina (5) en un 5,3%.

2.7.- Pirólisis de cloruro de isopropoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIIb), $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$.

2.7.1.- Estudio del comportamiento de IIIb a presión atmosférica y a 157°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL provisto de un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema, se agrega 2g (5,01mmol) de cloruro de isopropoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIIb). El calentamiento se realiza en un baño de silicona a 157°C por 1h a presión atmosférica, obteniendo 1,66g de producto crudo. En el espectro $^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$ se observan las mismas especies que en las experiencias anteriores pero por

mala resolución en el espectro para las especies **IIIb** y **15b** no es posible determinar las cantidades porcentuales relativas de las especies.

2.8.- Pirólisis de bromuro de t-butoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IVa**), $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$.**

2.8.1.- Termólisis del t-butiléster-fosfonio **IVa a presión atmosférica y a 210°C.**

En un balón cónico de dos bocas de 25mL provisto de un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agregan 2,03g (4,44mmol) de bromuro de t-butoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IVa**). Sobre el refrigerante hay una salida de gases y su extremo está sumergido en 100mL de una solución de Br₂ al 10% en tetracloruro de carbono contenida en un matraz Erlenmeyer de 250mL para determinar la eliminación de alquenos mediante una bromación. El calentamiento se realiza en un baño de silicona a 210°C durante 2,5h a presión atmosférica. Se obtienen 1,58g (4,42mmol/99,6%) de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**) pf. 227,5-231°C^{16,20} comprobado por espectro de protones.

Por otra parte, la solución de bromo en tetracloruro de carbono no mostró una mayor decoloración y la eliminación del solvente proveniente del matraz colector de gases, deja un residuo de un líquido viscoso donde el espectro de protones muestra múltiples señales que no fueron claramente definidas.

2.8.2.- Estudio de la descomposición del t-butiléster-fosfonio IVa en suspensión con benceno a 80°C.

En un balón de 50mL acoplado con un refrigerante se agregan 0,8g (1,75mmol, pf. 169,3–169,9°C) de bromuro de t-butoxicarbonilmetiltrifenil fosfonio (IVa) y 25mL de benceno. La mezcla heterogénea (suspensión) es calentada a reflujo por 20h. La suspensión es filtrada y las aguas madres evaporadas sin dejar residuo alguno. Se obtienen 0,79g de un sólido, que es secado posteriormente en estufa al vacío y analizado por espectroscopía de protones para indicar un 90,3% de bromuro de t-butoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IVa) y un 9,7% de bromuro de metiltrifenilfosfonio (3a).^{16,20}

2.9.- Pirólisis de cloruro de t-butoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IVb), $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$.

2.9.1.- Estudio de la descomposición térmica de IVb a presión atmosférica y a 165°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL acoplado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna, se agrega 2g (4,84mmol) de cloruro de t-butoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IVb). El calentamiento se realiza en un baño de silicona a 165°C por 2,3h a presión atmosférica. Se obtienen 1,55g de un sólido crudo que analizado por espectroscopía de protones muestra un 94,6% de cloruro de metiltrifenilfosfonio (3b)^{20,21,22}, y un 5,4% de cloruro de t-butoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IVb).

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los α -haloacetatos de alquilo, $X-CH_2-CO_2R$, usados como precursores de las sales de ésteres-fosfonio, se obtienen por esterificación catalizada por ácido de los ácidos α -haloacéticos con los correspondientes alcoholes. Las esterificaciones se realizaron en un simple sistema con calentamiento a reflujo o utilizando una columna Dean-Starck para desplazar los equilibrios destilando azeótropos benceno-agua.

Las sales de éster-fosfonio **I** – **IV**, $Ph_3P^+-CH_2-CO_2RX^-$ ($R=Me, Et, i-Pr, t-Bu$; $X=Br, Cl$), se preparan por reacción de trifenilfosfina con el correspondiente éster α -halogenado mediante una sustitución nucleofílica.^{2,3,4,5} Una solución de éster α -halogenado en benceno seco es agregado a la trifenilfosfina disuelta en benceno bajo atmósfera seca. La solución es agitada a temperatura ambiente poco más de 20 horas precipitando la sal con rendimientos que están por sobre el 90%. Los rendimientos pueden ser mejorados mediante un desplazamiento del equilibrio físico, filtrando el producto formado y continuando la reacción con la solución separada.

El tosilato del éster-fosfonio **IIc** se obtiene en forma rápida y eficiente mediante una reacción ácido base entre el ácido p-toluensulfónico y el etoxicarbonilmetilidentrifenilfosforano (**10**), $Ph_3P=CH-CO_2CH_2CH_3$, con 85% de rendimiento.⁵

Para tratar de dilucidar los caminos posteriores a la descomposición térmica de sales de éster-fosfonio es necesario plantear un esquema mecanístico y en función de los resultados espectroscópicos (1H -RMN) caracterizar y cuantificar las especies presentes en el producto crudo de la pirólisis. Lo primero a que se hace referencia es simplemente identificar el producto asignando desplazamientos e integraciones en el espectro de protones. Lo segundo y con fines cuantitativos es determinar en que porcentaje en moles se encuentran las especies en el crudo. Sabiendo que la integración

en el espectro es proporcional a la abundancia de protones de una molécula, es posible comparar distintas integraciones entre distintas moléculas y así determinar los porcentajes relativos molares de cada especie en la muestra. Hay que aclarar que los porcentajes relativos en moles informados reflejan en la mayoría de los casos, no todos, el rendimiento de reacción para un producto determinado.

Lo anterior es importante, debido a que, en base a esto es que se realizan los cálculos tratando de determinar los variados caminos por los cuales los intermediarios darán lugar a la formación de productos.

Las termólisis se realizaron a presión normal o bien a presión reducida, reconociendo que al vacío, especies volátiles como CO_2 , $\text{HBr}_{(g)}$, $\text{HCl}_{(g)}$, CH_3Br o CH_3Cl serán removidos del seno de la descomposición. En todos los casos estudiados, un producto primario de la descomposición térmica de las sales de ésteres-fosfonio será el metiliditridifenilfosforano, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$.²⁶ Esta especie es muy reactiva y podrá actuar como base o bien, como nucleófilo en reacciones de desplazamiento nucleofílico o en reacciones de adición-eliminación. En el estado de fusión ocurren reacciones y los productos estables formados se analizan y caracterizan directamente por ^1H -RMN en los crudos de reacción. Para corroborar el análisis realizado, algunos de los productos obtenidos en la termólisis son preparados por una vía sintética independiente. En base a los resultados obtenidos y un balance de masas, se proponen mecanismos de reacciones que ocurren en el estado de fusión.

Es común para muchas de las experiencias que el producto crudo obtenido de la pirólisis es un sólido pastoso de difícil manejo y debido a esto es de difícil homogenización, lo que se traduce en una muestra no del todo representativa. Lo anterior explicaría diferencias en masa del crudo y masa estimada a partir del espectro de protones. Para salvar este aspecto es que se realizaron en varios casos repetidas pirólisis, no las suficientes para suprimir

este error, pero si para mostrar el proceso de la mejor forma, poniendo en conocimiento las experiencias más representativas.

3.1.- Pirólisis de bromuro de metoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (1a)

Es necesario explicar el mecanismo planteado para la descomposición de bromuro de metoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio representado en el esquema de la Figura 5.

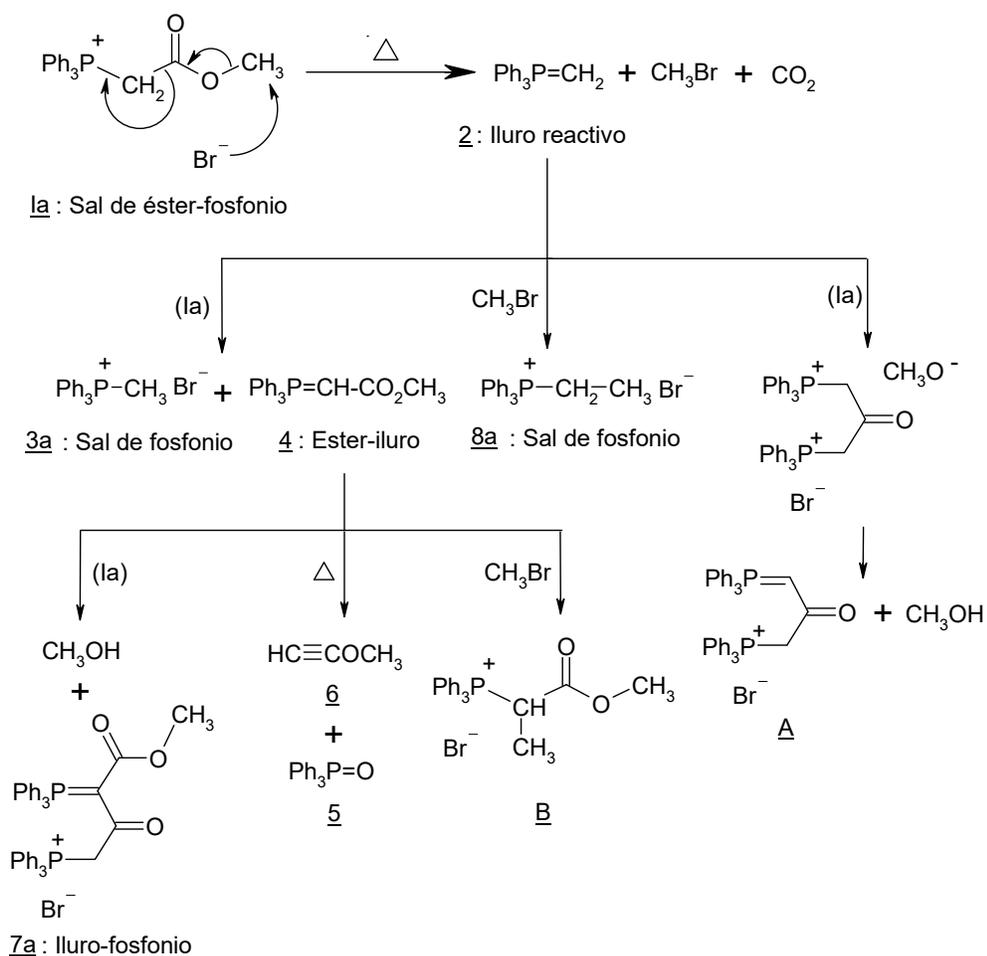


Figura 5

En primera instancia la descomposición progresaría a través de un desplazamiento o sustitución nucleofílica inicial por parte del contraión para dar el bromuro de metilo y un ión carboxilato que dará como producto del

reordenamiento dióxido de carbono y metilidtrifenilfosforano (**2**). Las posibilidades inmediatas de reacción de éste último son tres:

- i) Con bromuro de metilo vía C-alquilación¹⁶ para dar una nueva sal de alquiltrifenilfosfonio, el bromuro de etiltrifenilfosfonio (**8a**).
- ii) Con el éster-fosfonio **1a** a través de una acilación para dar el iluro-fosfonio **A**.
- iii) Con material de partida **1a** mediante transilidación^{1b} formando bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**) y éster-iluro **4** que se espera descomponga a altas temperaturas para dar óxido de trifenilfosfina (**5**) y el compuesto acetilénico correspondiente (**6**) (Figura 5a).^{12,13,14} Por otra parte, el iluro-éster **4** podría actuar como especie nucleofílica frente a la sal de éster-fosfonio **1a** y mediante acilación formar el iluro-fosfonio **7a**, o bien dar lugar a una C-alquilación por reacción con CH₃Br para formar la sal de éster-fosfonio **B**.

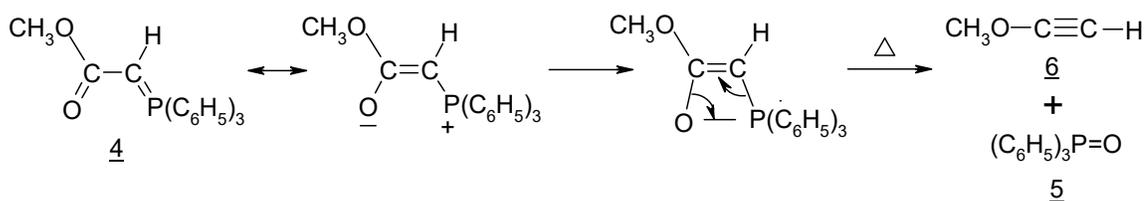


Figura 5a

3.1.1.- Estudio de la termólisis de **1a** a presión atmosférica y a 140°C.

Bajo estas condiciones el rendimiento para dar bromuro de metiltrifenil fosfonio (**3a**) y bromuro de etiltrifenilfosfonio (**8a**) corresponden a las cantidades porcentuales relativas en la muestra, es decir, 48,2% y 28,1% respectivamente, y la suma de estas corresponde al rendimiento de la descomposición de la sal de éster-fosfonio **1a**, 76,3%. La sal de etilfosfonio **8a** se identifica por espectroscopía ¹H-RMN comparando su espectro con un estándar comercial de Ph₃P⁺-CH₂CH₃Br.

En la muestra no se reconoce la presencia del iluro-fosfonio **7a** como producto de la reacción del compuesto **4** con la sal de éster-fosfonio **1a**.

Como se observa en la Figura 6, existe una inconsistencia en los resultados que hacen dudar del mecanismo propuesto. La sal de fosfonio **3a** debe ser, según lo propuesto, producto de la reacción de transilidación entre el iluro reactivo **2** y sal de éster-fosfonio **1a**, por ende, la cantidad de óxido de trifenilfosfina (**5**) producto de la descomposición del éster-iluro **4** debe encontrarse en la misma proporción que la sal de fosfonio **3a**, cosa que no ocurre. Una respuesta a lo anterior puede ser que el éster-iluro **4** no descompone completamente, por lo que la presencia del óxido de trifenilfosfina es menor en relación a la sal de fosfonio **3a**, sin embargo, no se detecta por espectroscopía la presencia del éster-iluro **4**.

Sumado a lo anterior, la masa de crudo es 1,3g y según el esquema de la Figura 6, la masa está por encima y debiese ser 1,6g.

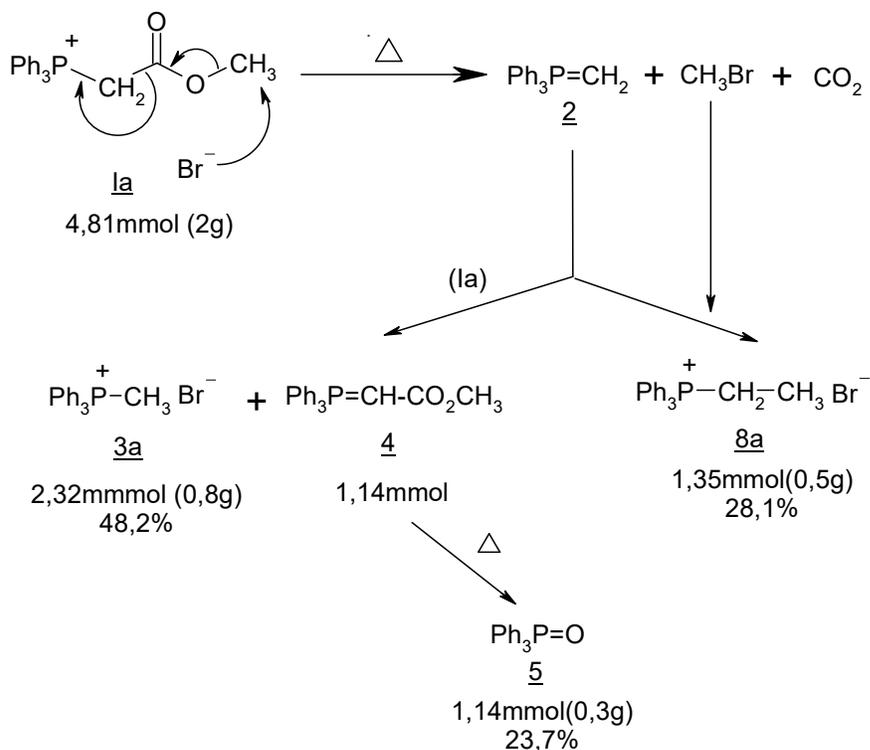


Figura 6

3.1.2.- Estudio de la termólisis de la a presión atmosférica y a 160°C.

Bajo estas condiciones el rendimiento para dar bromuro de metiltrifenil fosfonio (3a) y bromuro de etiltrifenilfosfonio (8a) corresponden a las cantidades porcentuales relativas molares en la muestra, es decir, 43,9% y 43,6% respectivamente, y la suma de estas corresponde al rendimiento de la descomposición 87,5%, producto de un mayor tiempo de termólisis y un aumento en la temperatura del sistema.

En la muestra no se evidencia iluro-fosfonio 7a como producto de la reacción del compuesto 4 con la sal de éster-fosfonio la.

Nuevamente se repite el exceso de la sal 3a en comparación con el óxido de trifenilfosfina (5), esta vez un poco más de tres veces la cantidad. Según lo planteado la masa debiese ser 1,75g, sin embargo la masa del crudo de la pirolisis es 1,85g (ver Figura 7).

Si bien el bromuro de metilo es una especie volátil, a mayores temperaturas (20°C más que en la experiencia anterior) se esperaría una mayor remoción de éste del sistema, sin embargo existe un aumento de 15,5% en el rendimiento para dar el compuesto 8a, dejando en evidencia una mayor efectividad de la reacción entre el iluro reactivo 2 y bromuro de metilo bajo estas condiciones, y un menor rendimiento en el caso de formación de la sal 3a.

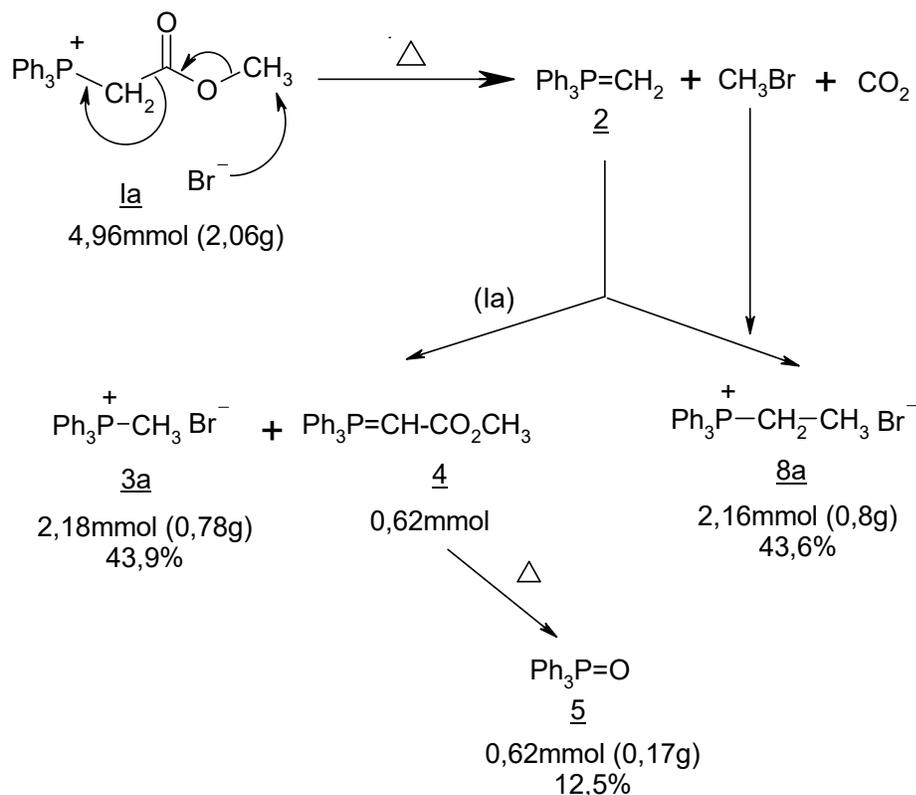


Figura 7

3.1.3.- Estudio de la termólisis de 1a a presión reducida (10mmHg) y a 134°C.

Bajo estas condiciones el rendimiento para dar bromuro de metiltrifenil fosfonio (3a) y bromuro de etiltrifenilfosfonio (8a) corresponden a las cantidades porcentuales relativas molares en la muestra, es decir, 51,6% y 8,3% respectivamente, y la suma de estas corresponde al rendimiento de la descomposición 59,9%. Este resultado indicaría una cercanía a un mecanismo tipo 2:1, en que un equivalente de sal de éster-fosfonio descompone y un equivalente transilida con el iluro reactivo 2, sin embargo, existe una variación cercana al 11%.

La remoción de especies volátiles en condiciones de vacío es tal que la formación de sal de fosfonio 8a disminuye considerablemente bajo 10%. Si la

remoción de bromuro de metilo hubiese sido completa, la cantidad de sal de fosfonio **3a** y óxido de trifenilfosfina (**5**) sería equimolar, dando solidez al mecanismo propuesto. Ahora bien, la cantidad de óxido **5** aumentó de forma considerable alcanzando una relación 1:1,28 con la sal de fosfonio **3a**, lo cual no descarta el mecanismo tipo 2:1 completamente.

Según lo planteado la masa debiese ser 1,58g, sin embargo la masa del crudo de la pirolisis es 1,68g (ver Figura 8).

En la muestra no se pesa iluro-fosfonio **7a** como producto de la reacción del compuesto **4** con la sal de éster-fosfonio **1a**.

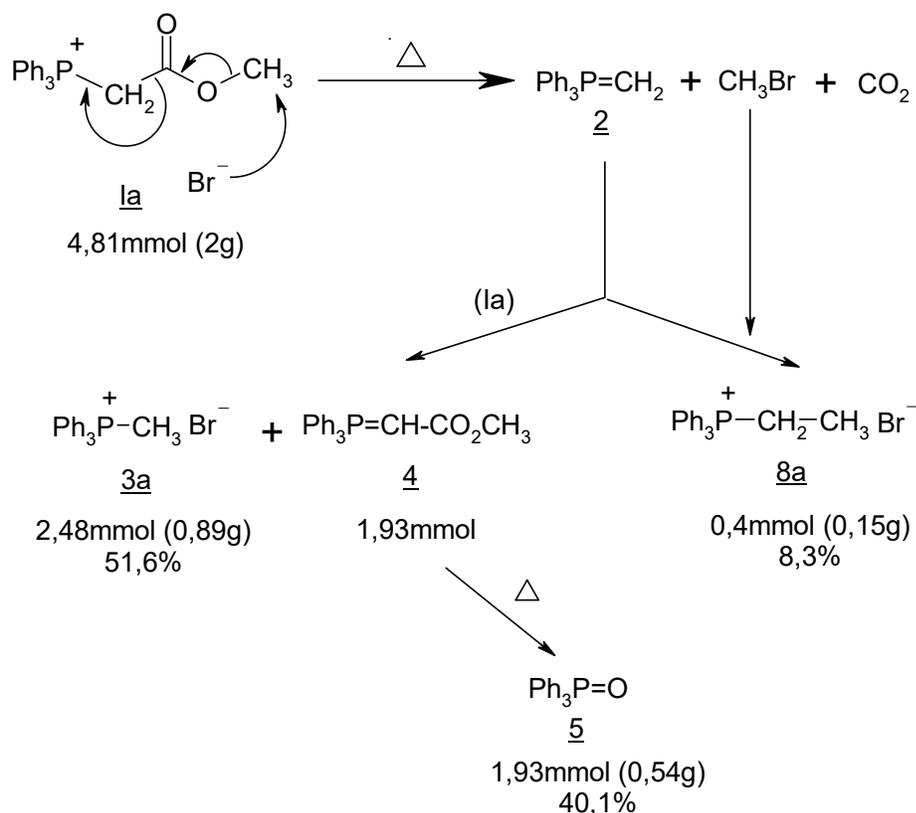


Figura 8

3.1.4.- Estudio de la termólisis de 1a a presión reducida (10mmHg) y a 163°C.

Bajo estas condiciones el rendimiento para dar bromuro de metiltrifenil fosfonio (3a) y bromuro de etiltrifenilfosfonio (8a) corresponden a las cantidades porcentuales relativas molares en la muestra, es decir, 44,7% y 15,8% respectivamente, y la suma de estas corresponde al rendimiento de la descomposición 60,5%. Este resultado indicaría nuevamente una cercanía a un mecanismo de tipo 2:1, en que un equivalente de sal de éster-fosfonio descompone y un equivalente transilida con el iluro reactivo 2, comparable con la desviación cercana al 5% del caso anterior.

Como es recurrente la cantidad de óxido de trifenilfosfina (5) es menor a la de sal de fosfonio 3a con una relación 1:1,13.

Según lo planteado la masa debiese ser 2,36g, concordando con la masa de crudo proveniente directamente de la pirólisis (ver Figura 9).

En la muestra no se pesa iluro-fosfonio 7a como producto de la reacción del compuesto 4 con la sal de éster-fosfonio 1a.

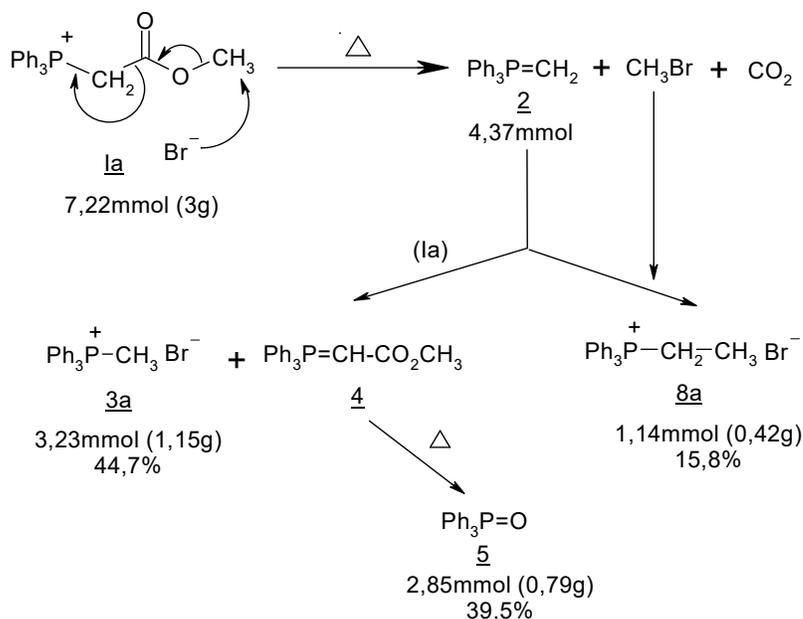


Figura 9

3.1.5.- Estudio de la descomposición térmica del éster-fosfonio 1a en solución de cloroformo.

A 61°C se descompone un 38,6% de la sal de éster-fosfonio 1a, de los cuales participa en la transilidación un 28,8% y queda sin descomponer ni reaccionar un 47,7%. La cantidad de sal de metilfosfonio 3a es poco más del doble que la cantidad de óxido de trifenilfosfina (5).

En solución clorofórmica el rendimiento para dar sal de etilfosfonio 8a es tan bajo (9,83%) como en las pirólisis realizadas a presión reducida, por lo que de alguna forma el bromuro de metilo está escapando del sistema antes de ser atacado vía C-alquilación por el iluro reactivo 2.

La explicación a esto posiblemente se encuentra en el tiempo de permanencia o retención del bromuro de metilo en distintas fases, siendo mayor en el caso de pirólisis donde el medio es la masa fundida de alta viscosidad y menor en solución. A pesar de ser una fase muy viscosa el sólido fundido, es posible remover especies volátiles del medio como quedó demostrado en experiencias realizadas a presión reducida.

La masa esperada de crudo de termólisis es 2,69g, sin embargo la masa real del crudo obtenido corresponde a 2,71g, lo que es bastante cercano (ver Figura 10).

El rendimiento de los productos obtenidos de la descomposición térmica en solución (CHCl_3) son más bajos que aquellos obtenidos comparativamente en el estado de fusión, puesto que las temperaturas empleadas son mucho más bajas.

3.1.6.- Estudio de la termólisis del bromuro del metiléster-fosfonio 1a en presencia de metoxycarbonilmetilidientrifenílfosforano (4) a presión atmosférica y a 140°C.

Con esta experiencia se evalúa la posibilidad de obtener el iluro-fosfonio 7a por reacción directa del éster-iluro 4 con la sal de éster-fosfonio 1a (Figura 11) en condiciones de pirólisis.

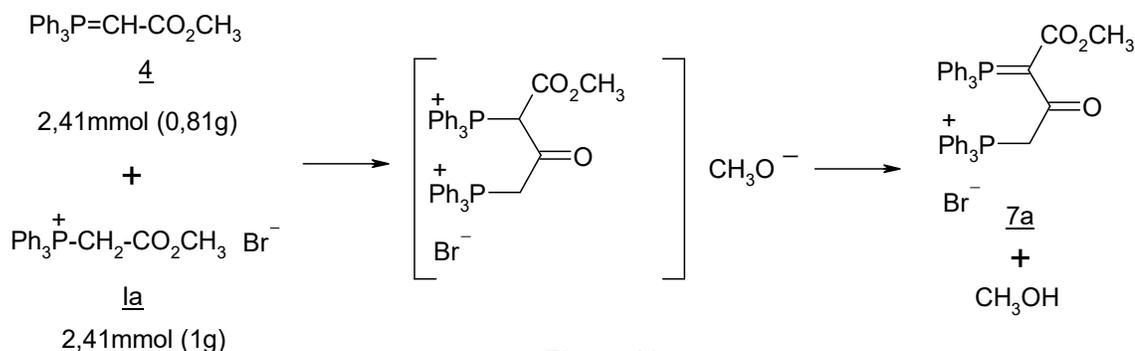


Figura 11

Un estudio analítico del producto crudo no permite evidenciar la presencia del iluro-fosfonio 7a por lo cual el crudo se recrystaliza.

Mediante ^1H -RMN, en la recrystalización del crudo de reacción sólo se evidencia el bromuro de metiltrifenílfosfonio (3a) en un 70,0% y bromuro de etiltrifenílfosfonio (8a) en un 30,0%. Puesto que 1g de sal de fosfonio 1a genera 0,87g de producto crudo, se estima un mecanismo similar al estudiado en 3.1.5., para la formación de 3a y 8a.

Especies como éster-iluro 4 y óxido de trifenílfosfina (5), producto de la propia descomposición térmica de 4, no recrystalizan en esta mezcla cloroformo/acetato de etilo 1:1, por lo que deben estar presentes en las aguas madres no estudiadas.

3.1.7.- Estudio de termólisis del bromuro de metoxicarbonilmetiltrifenil fosfonio (**1a**) en presencia de cloruro de benzoilo a presión atmosférica y a 160°C.

Dada la alta reactividad del metilidentrifenilfosforano (**2**) y la buena electrofilia del cloruro de ácido se explica el buen rendimiento, estimado en 80,6% para el cloruro de fenaciltrifenilfosfonio (**21b**) obtenido para esta reacción en el estado de fusión. Descartando las cantidades trazas de productos en el líquido filtrado y considerando que el óxido **5** corresponde al equivalente en moles de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**), la cantidad relativa del cloruro de fenaciltrifenilfosfonio (**21b**) correspondería en masa a 1,21g (2,91mmol) como se observa en la Figura 12.

Como se puede apreciar parte de la sal **1a** da origen al iluro reactivo **2** que formará posteriormente cloruro de fenaciltrifenilfosfonio (**21b**), producto estable, y bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**) producto de la transilidación con **1a**. Para confirmar la formación del fenacil-fosfonio **21b**, esta sal se sintetiza por otra vía independiente, a través de la reacción de trifenilfosfina con bromuro de fenacilo (Br-CH₂-CO-Ph). El fenacil-fosfonio **21a** pudo usarse entonces como estándar para el análisis espectroscópico.

Está demás decir que no se observa en el crudo ni en el líquido filtrado la presencia de bromuro de etiltrifenilfosfonio (**8a**), hecho indicativo que el bromuro de metilo no reacciona con el iluro **2** y posiblemente se pierde a la temperatura de termólisis.

Los valores de porcentajes molares relativos en mezcla informados en la sección *materiales y métodos* difieren de los presentados en la Figura 12, ya que los últimos consideran la presencia de óxido de trifenilfosfina.

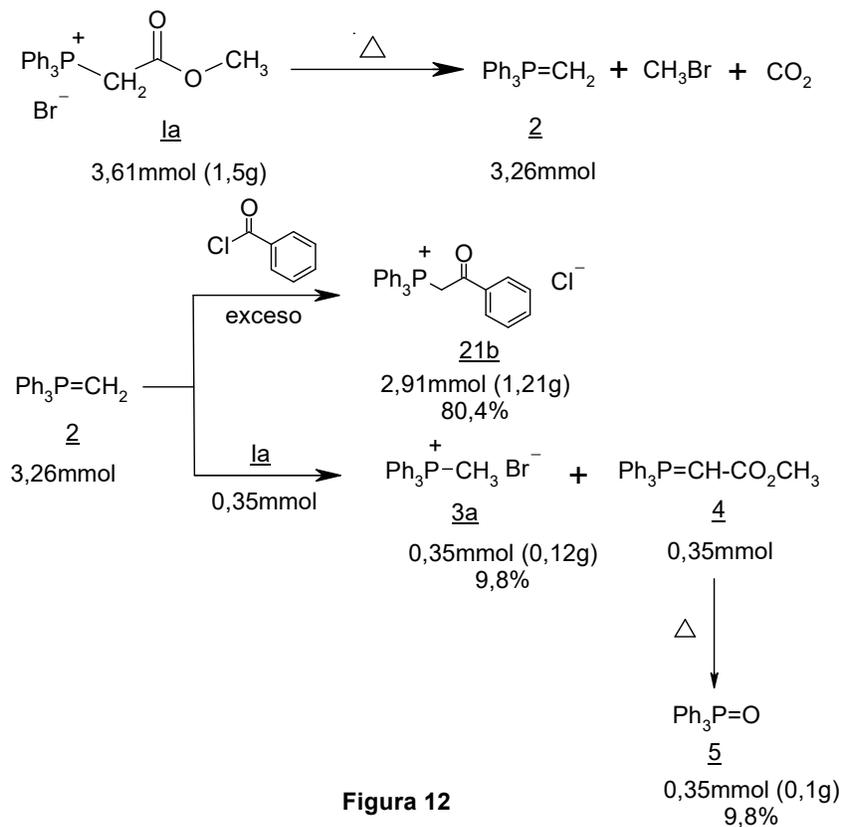


Figura 12

3.1.8.- Estudio de la termólisis del metiléster-fosfonio **1a** en presencia de bromuro de bencilo a presión atmosférica y a 134°C.

En el estado de fusión se forma una nueva sal de fosfonio, el bromuro de bencilmetiltrifenilfosfonio (**22**) con un rendimiento de 51,3% presente en la muestra y equivalente a 1,1g (2,47mmol).

La formación de ésta sal (Figura 13) se explica como un desplazamiento nucleofílico del iluro **2** sobre el carbono bencílico. En adición se evidencia la formación de un 29,0% del metilfosfonio **3a** y un 19,7% de óxido de trifenilfosfina **5**.

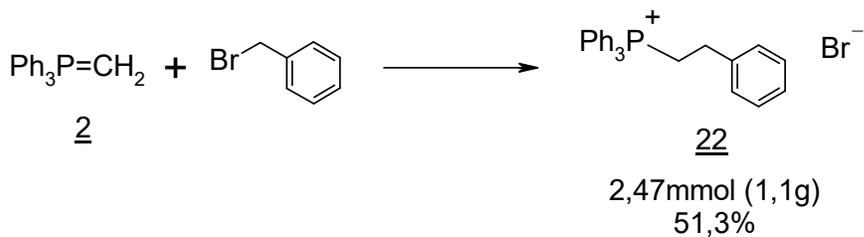


Figura 13

No hay que descartar que el porcentaje de óxido (5) en la muestra sólida pueda verse disminuido debido a pérdidas por solubilidad en el exceso del bromuro de bencilo usado, no así como otras especies que presentan un carácter salino.

Uno de los productos esperados era el bromuro de etiltrifenilfosfonio (8a), pero no se detectó su presencia probablemente dejando en vista la preferencia del iluro reactivo (2) formado por reaccionar con el bromuro de bencilo preferentemente así como también con la sal 1a y no con el bromuro de metilo proveniente de la descomposición térmica. Se explican estos resultados al considerar la mayor estabilidad y menor volatilidad del bromuro de bencilo en relación al bromuro de metilo en el estado de fusión.

3.2.- Pirólisis de Cloruro de Metoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**1b**)

3.2.1.- Estudio de la pirólisis de cloruro de metoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**1b**) a presión atmosférica y a 150°C.

En esta experiencia se encuentra una relación muy próxima entre la sal de fosfonio **3b** formada (49,5%) y óxido de trifenilfosfina (**5**) generado (50,5%), lo que no descarta que el mecanismo tipo 2:1 propuesto sea válido y las discrepancias anteriores sean producto de una deficiente homogenización producto de la consistencia de la muestra. Este caso también considera un mecanismo donde un equivalente de sal de éster-fosfonio **1b** descompone para formar el iluro reactivo **2** y un segundo equivalente de **1b** transilida con el iluro **2**.

A su vez, en una cantidad proporcional al metilfosfonio formado, el éster-iluro **4** origina el óxido de trifenilfosfina.

La masa del crudo formado en la descomposición térmica es 1,23g, sin embargo, en teoría se esperaba una masa de 1,2g, lo que es bastante aceptable (ver Figura 14).

En la descomposición se estima la formación de cloruro de metilo que sería estable frente al iluro reactivo **2**, o bien muy volátil en el medio de reacción. El iluro reactivo **2** preferirá interactuar con un nuevo equivalente de sal de fosfonio **1b** a través de una reacción ácido-base o transilidación para generar la sal de fosfonio **3b** y el éster-iluro **4**, precursor del óxido de trifenilfosfina.

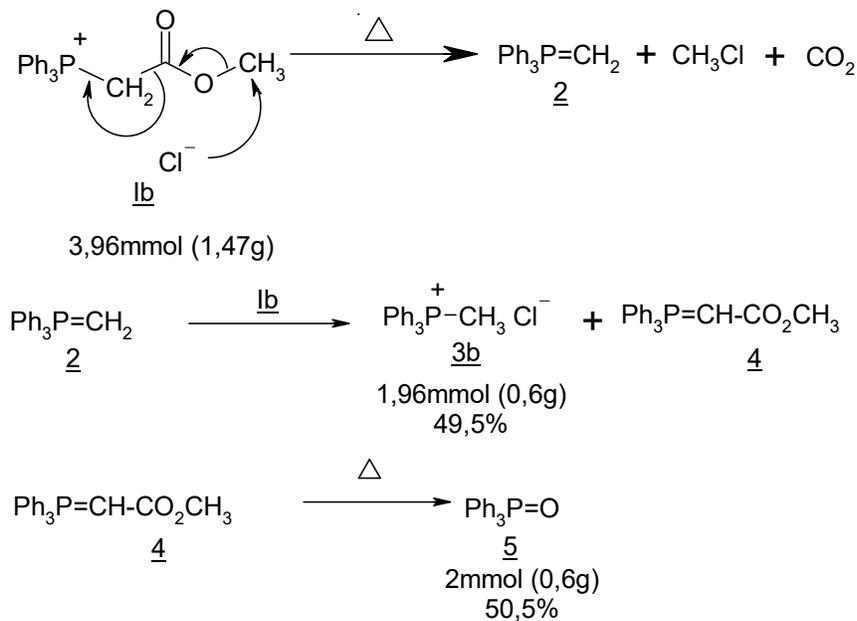


Figura 14

3.3.- Pirólisis de bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIa).

3.3.1.- Estudio a presión atmosférica y a 152°C.

Bajo condiciones de presión atmosférica y 152°C el alcance de la descomposición de la sal de éster-fosfonio IIa es 72,8%, valor que corresponde a la cantidad de bromuro de metiltrifenilfosfonio 3a presente en la muestra.

Como se observa en la Figura 15 la reacción favorecida es entre el iluro reactivo 2 y el ácido liberado. En segundo plano, y con un rendimiento del 27,18% se encuentra la reacción de transilidación.

La masa de crudo es 2,4g y la masa esperada según cálculos a partir de datos espectroscópicos debiese ser de 2,35g, entonces existe una diferencia de 0,05g en la masa.

En esta experiencia se logra aislar el óxido de trifenilfosfina (5), con lo cual damos solidez al mecanismo propuesto y a la presunción de que ésteres-iluros tipo $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$ descomponen a altas temperaturas en el estado de

fusión para dar óxido de trifenilfosfina y el acetileno correspondiente. En adición, se logra atrapar el CO₂ liberado precipitándolo en forma de carbonato de bario, no cuantificado.

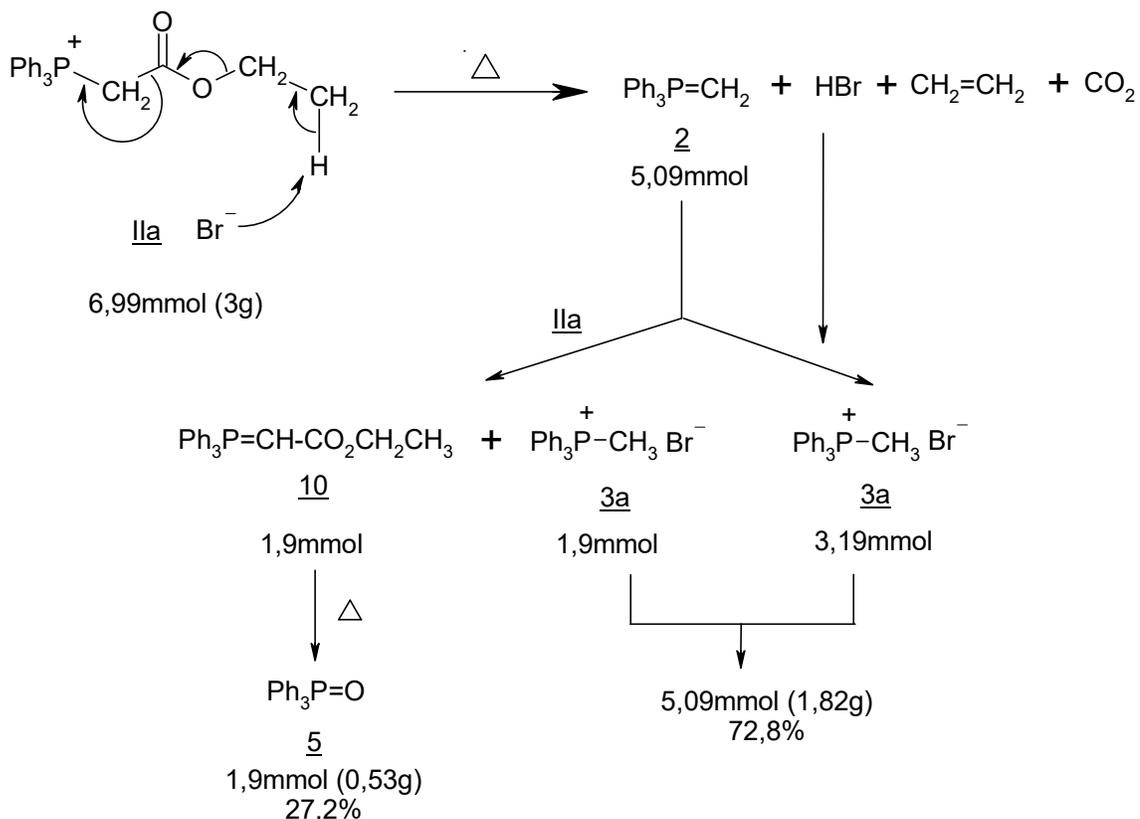


Figura 15

3.3.2.- Estudio de la pirólisis del etiléster-fosfonio **IIa** a presión atmosférica y a 160°C.

Al realizar la pirólisis a un poco más de 8°C que el caso anterior, el camino que toma la descomposición tiende a ser un mecanismo tipo 2:1, es decir, dos equivalentes del etil éster-fosfonio **IIa** se requieren para producir un equivalente de la sal metilfosfonio **3a**.

Esto se refleja en que el producto crudo está formado casi en igual proporción de la sal de fosfonio **3a** y del óxido **5** el cual proviene de la

descomposición del compuesto **10**. Hay que destacar la menor cantidad de ácido bromhídrico que reacciona con el iluro **2**, posiblemente dando cuenta que a mayores temperaturas la remoción de especies volátiles tales como el ácido bromhídrico es mucho mayor, llevando a un aumento en rendimiento de la reacción de especies menos volátiles en la transilidación. Efectivamente, durante la termólisis se evidencia el escape de vapores ácidos (HBr).

El progreso de la reacción para dar bromuro de metiltrifenilfosfonio **3a** es de un 52,2%, evidenciando también la formación de un 47,8% de óxido de trifenilfosfina (**5**).

La masa de crudo es 1,52g y la masa esperada según cálculos a partir de datos espectroscópicos debiese ser de 1,49g, lo cual se estima aceptable (ver Figura 16).

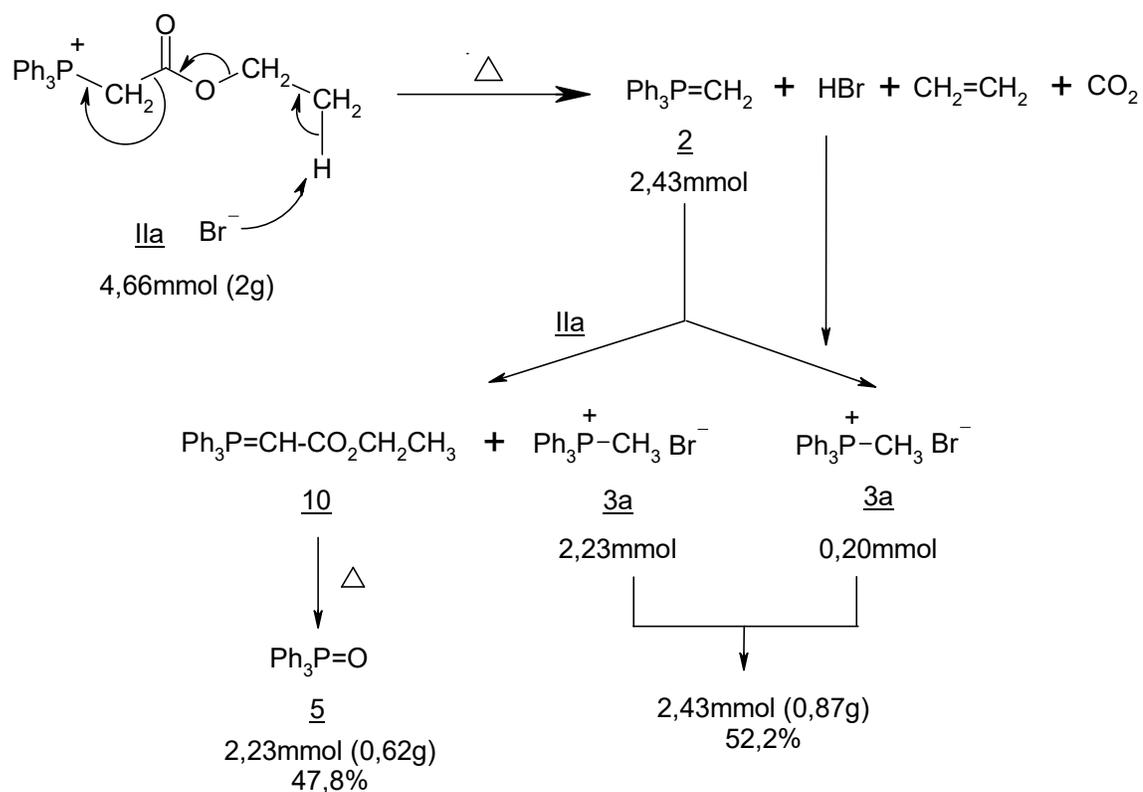


Figura 16

3.3.3.- Estudio de la pirólisis de etiléster-fosfonio IIa a presión reducida (10mmHg) y a 135°C.

La masa obtenida del crudo de termólisis es 2,7g, sin embargo la masa estimada según estudio espectroscópico del crudo es 2,75g.

Bajo estas condiciones la descomposición procede en un 54,8% y por primera vez se observa la presencia del iluro-fosfonio 12a producto de la reacción de acilación entre los compuestos 10 y IIa con un rendimiento de 15,5%.

En condiciones de presión reducida la remoción de especies volátiles como el ácido bromhídrico se refleja en una menor formación de bromuro de metiltrifenilfosfonio a partir de una reacción ácido base con iluro 2. Esto también da cabida a una mayor formación de éster-iluro 10 (transilidación), aumentando la posibilidad de obtener el compuesto 12a, como se observa en la Figura 17.

El camino del metilidentrifenilfosforano para formar la sal metilfosfonio 3a es el siguiente:

- 21,9% reaccionaría con HBr, lo cual es interpretado como el porcentaje de reacción del mismo ácido.
- 78,1% transilida con sal de éster-fosfonio IIa inicial.

Con respecto al destino del etoxicarbonilmetilidentrifenilfosforano (10) se desglosa lo siguiente:

- 36,1% reacciona con sal de éster-fosfonio IIa para dar el iluro-fosfonio 12a.
- 63,9% descompone para dar óxido de trifenilfosfina (5).

Los rendimientos globales de 12a y 5 son 15,5% y 27,3% respectivamente.

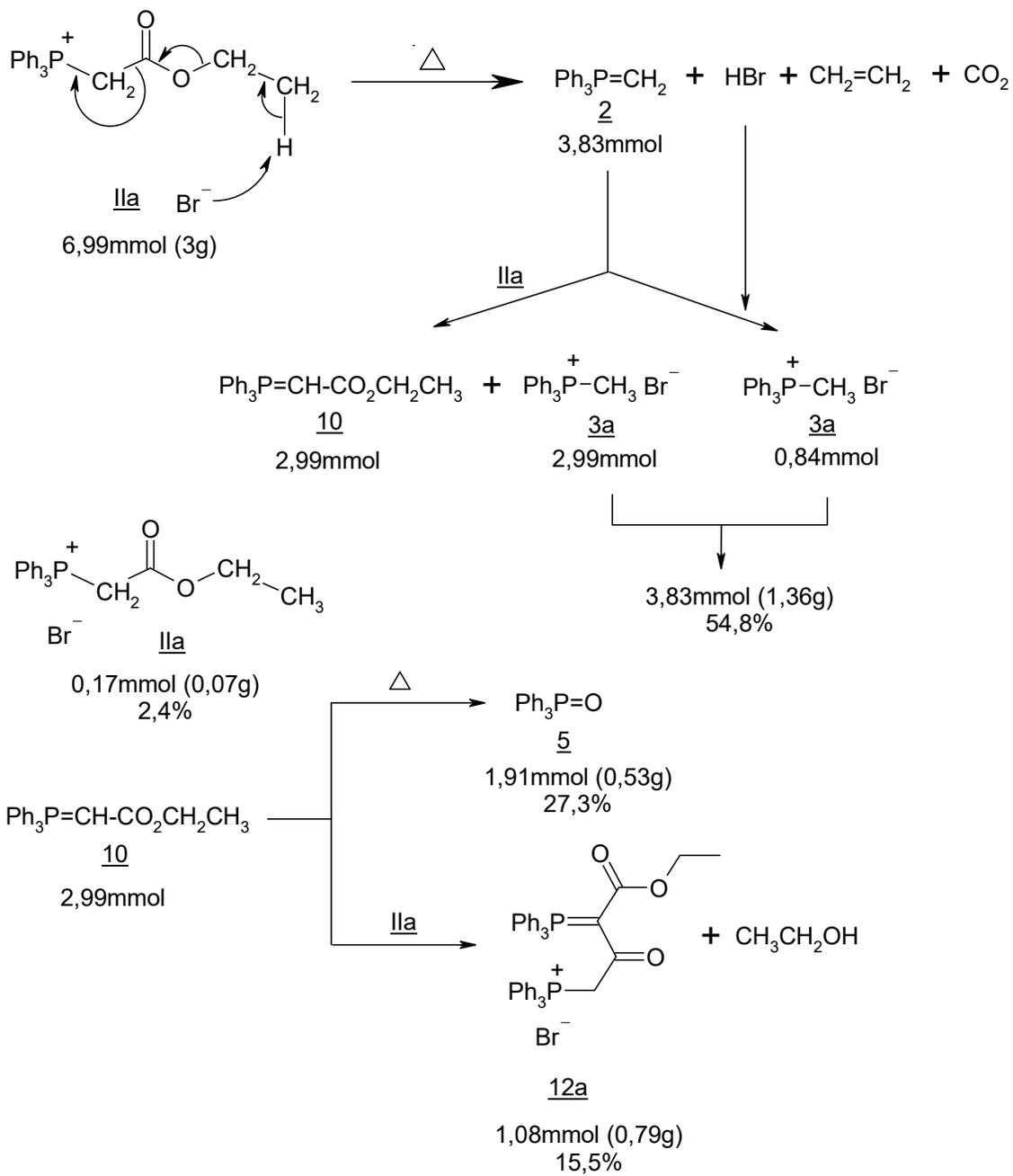


Figura 17

3.3.4.- Estudio de la pirólisis del etiléster-fosfonio IIa a presión reducida (10mmHg) y a 160°C.

Los resultados espectroscópicos del crudo de la pirólisis (Figura 18) muestran que la descomposición se encuadra en un mecanismo tipo 2:1 con la formación del compuesto metilfosfonio 3a con un 42,5%, donde un equivalente de sal IIa se descompone para generar el iluro 2 y un segundo equivalente transilida. La relación porcentual del óxido de trifenilfosfina es de un 57,5%. Sin embargo, por un simple balance estequiométrico, es imposible que la cantidad de metiltrifenilfosfonio (3a) pueda ser menor que el óxido 5, debido a que la formación del compuesto 3a está restringida a la transilidación con éster-iluro 10 que es el generador de óxido 5. Ahora bien, esto no descarta por completo el mecanismo propuesto, ya que si el 50% de sal de éster-fosfonio IIa descompone y el otro 50% transilida, la masa del crudo debiese ser 1,47g como se calcula en la Figura 19, concordando completamente con la masa del crudo obtenido en esta experiencia, y la desviación de los datos sería atribuible a la dificultosa homogenización de la muestra estudiada por su condición pastosa.

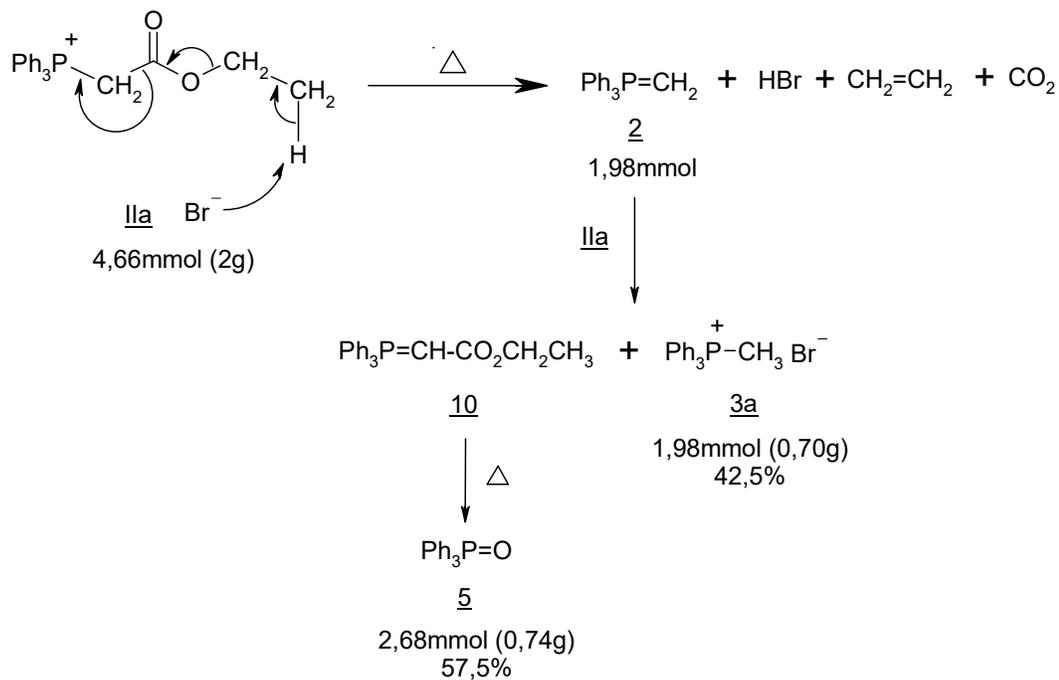


Figura 18

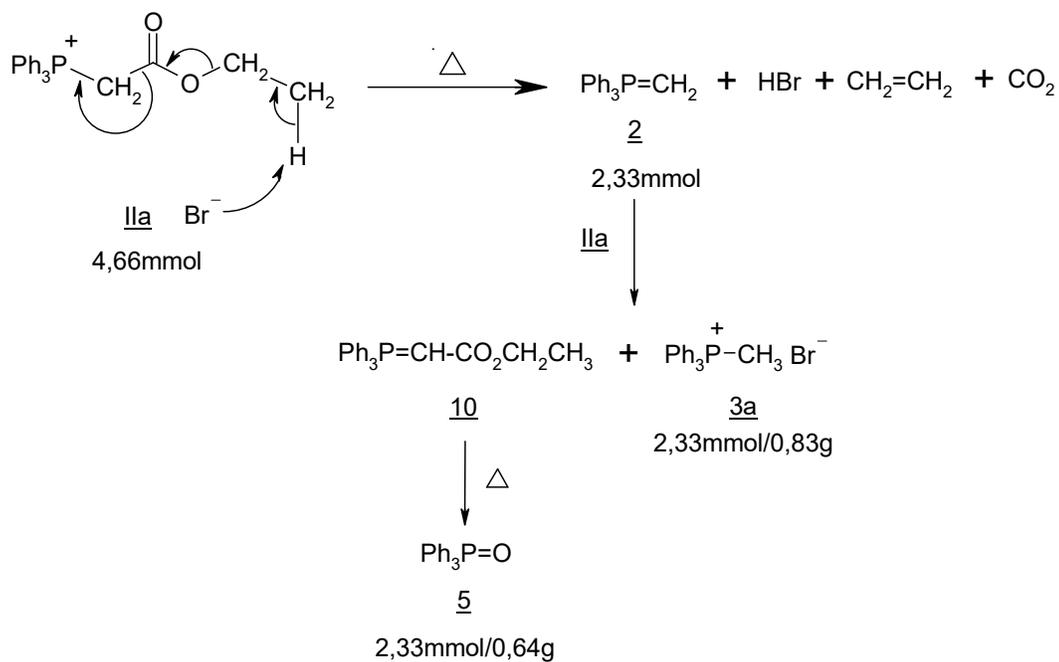


Figura 19

3.3.5.- Estudio de la termólisis del etiléster-fosfonio **Ila** en presencia de p-metoxibenzaldehído a presión atmosférica y a 148°C.

Existen evidencias¹⁰ que en solución los intermediarios formados en la descomposición térmica de sales de ésteres-fosfonio son capaces de reaccionar con aldehídos mediante la reacción de Wittig. En este caso, son dos los iluros de fósforo que pueden reaccionar, el metilidientrifenílfosforano (**2**) y el etoxicarbonilmetilidientrifenílfosforano (**10**) como se representa en el esquema de la Figura 20.

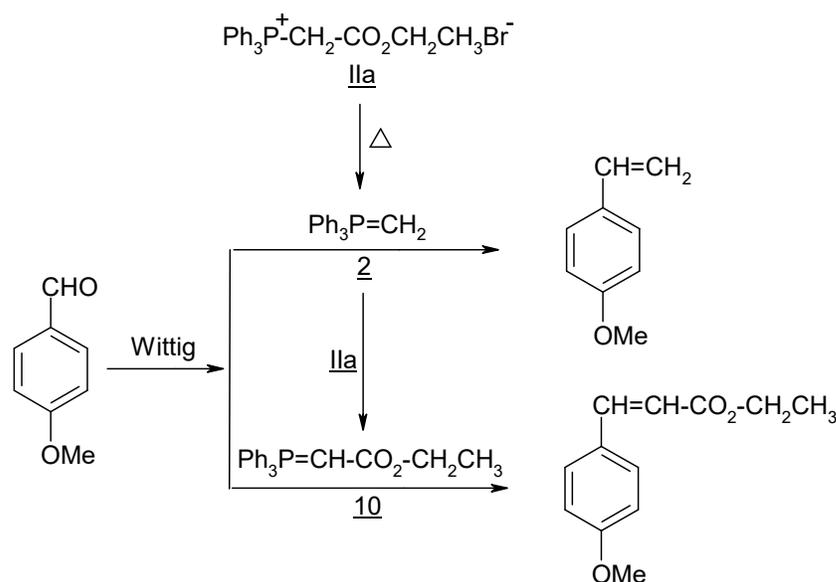


Figura 20

La termólisis se lleva a cabo en una relación 1:1 entre la sal de éster-fosfonio **Ila** con p-metoxibenzaldehído. Debido a la alta reactividad del compuesto $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ (**2**) era de esperar que el alqueno formado por éste sea más abundante que el alqueno formado por el compuesto **10** que es de reactividad nucleofílica considerablemente menor. Los resultados muestran la recuperación cuantitativa del p-metoxibenzaldehído evidenciando que no ocurre reacción entre el aldehído poco reactivo y cualquier especie intermediaria, lo que deja como motivo de estudio solamente la descomposición de la sal. En la

reacción se aísla solamente bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**, 4,61g, 56,1%), no descartando la presencia de pequeñas cantidades de óxido (**5**) posiblemente eliminados con el lavado bencénico.

Los resultados se pueden explicar debido a que el aldehído usado es de baja reactividad por presentar un grupo metoxi donador de electrones en posición *para* lo cual disminuye, por resonancia, el carácter electrofílico del carbono carbonílico del aldehído. Como consecuencia, se trabajó con un aldehído de mayor reactividad como lo es el p-nitrobenzaldehído.

Lo anterior debe complementarse diciendo que a presión atmosférica la reacción favorecida es la que ocurre entre el HBr liberado de la reacción y el iluro reactivo **2** para dar el bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**). Esta reacción predomina sobre la reacción de transilidación entre el iluro reactivo **2** con la sal de éster-fosfonio inicial **IIa**, y también sobre la reacción de este mismo éster-fosfonio **IIa** con su propio éster-iluro **10** que lleva al iluro-fosfonio **12a**.

3.3.6.- Estudio de la termólisis del etiléster-fosfonio **IIa en presencia de p-nitrobenzaldehído a presión atmosférica y a 142°C.**

Con el propósito de atrapar a los intermediarios iluros nucleofílicos **2** y/o **10** se realiza la pirólisis del bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IIa**) en presencia de p-nitrobenzaldehído en relación 1:1, se espera así, que ocurra una reacción tipo Wittig entre el aldehído y el iluro **2** o el éster-iluro **10** (ver Figura 21).

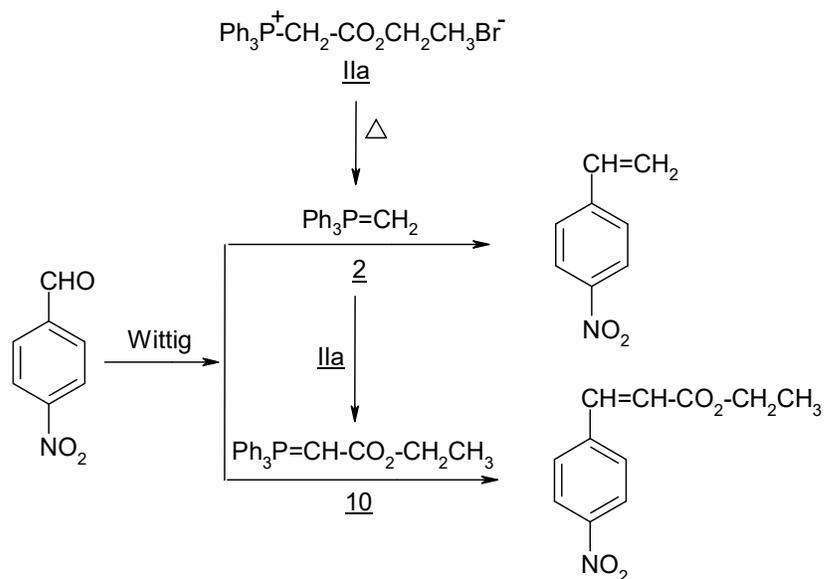


Figura 21

La termólisis realizada en estas condiciones permite obtener p-nitrocinnamato de etilo (**23**) con un rendimiento de 14,4%, y el rendimiento de la descomposición es 50,9% (ver Figura 22). Este mecanismo propuesto es soportado ya que la masa estimada según el esquema de la figura es de 2,25g, sumado a la masa de aldehído sin reaccionar 0,75g (4,98mmol) da como resultado 3g estimados y la masa real del producto crudo de la pirólisis es 2,97g. La correlación del producto en mezcla es: p-nitrocinnamato de etilo 8,7%, sal de metilfosfonio **3a** 30,9%, sal de fosfonio **IIa** recuperada 16,0%, p-nitrobenzaldehído recuperado 30,6% y óxido de trifenilfosfina (**5**) 13,8%.

La estructura del p-nitrocinnamato de etilo es corroborada por comparación de espectros $^1\text{H-RMN}$ con un estándar comercial.

Siendo el metilidenfosforano **2** más reactivo que el iluro-éster **10**, en una reacción tipo Wittig al no obtener el p-nitroestireno (Figura 21) indica que las reacciones ácido-base de **2** con HBr o con sal de fosfonio **IIa** son más rápidas que la reacción de Wittig.

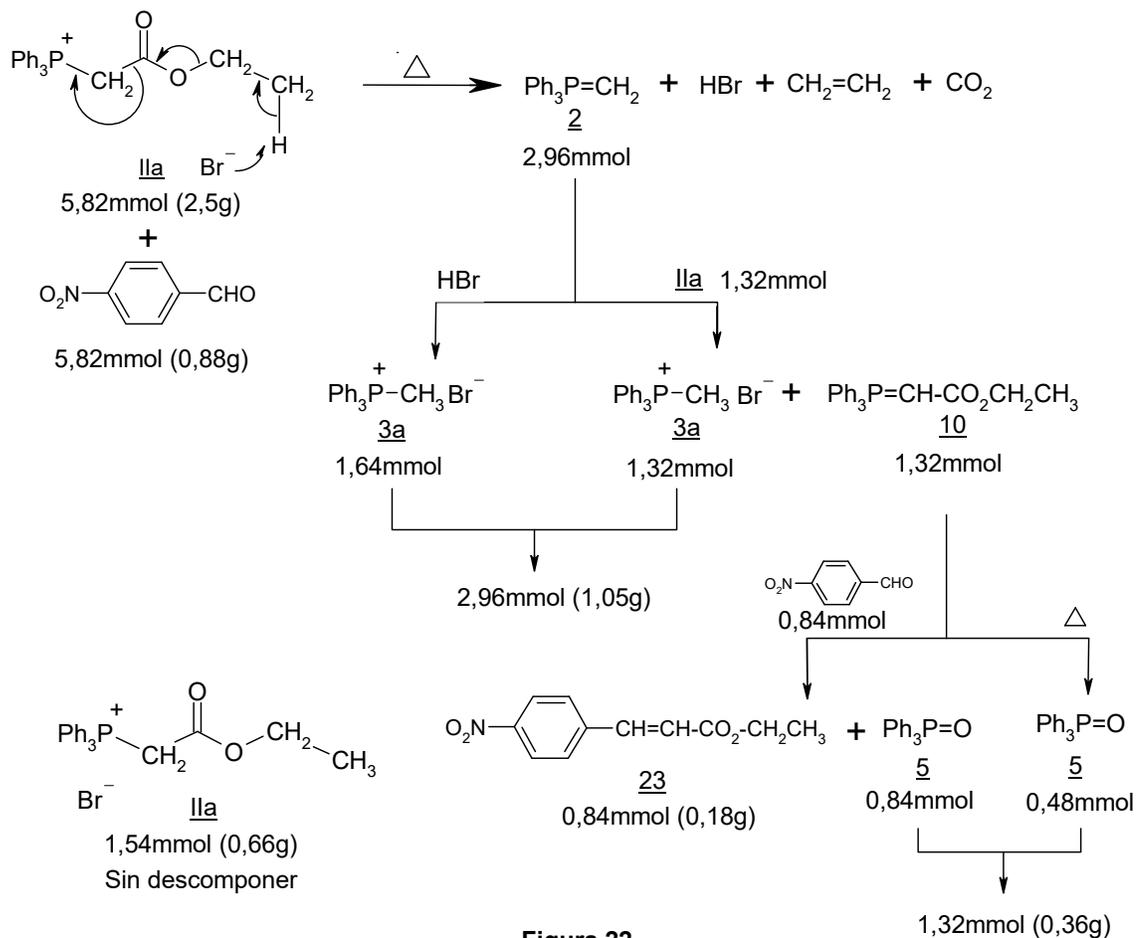


Figura 22

3.3.7.- Estudio de la termólisis del etiléster-fosfonio **IIa** en presencia de anhídrido succínico a presión atmosférica y a 153°C.

La pirólisis se lleva a cabo en presencia de un exceso de anhídrido succínico teniendo como resultado la descomposición de la sal de éster-fosfonio **IIa** con un rendimiento de 82,7% que coincide con el porcentaje del compuesto **3a** en la muestra. Las cantidades molares involucradas en el transcurso de la descomposición se ven en la Figura 23.

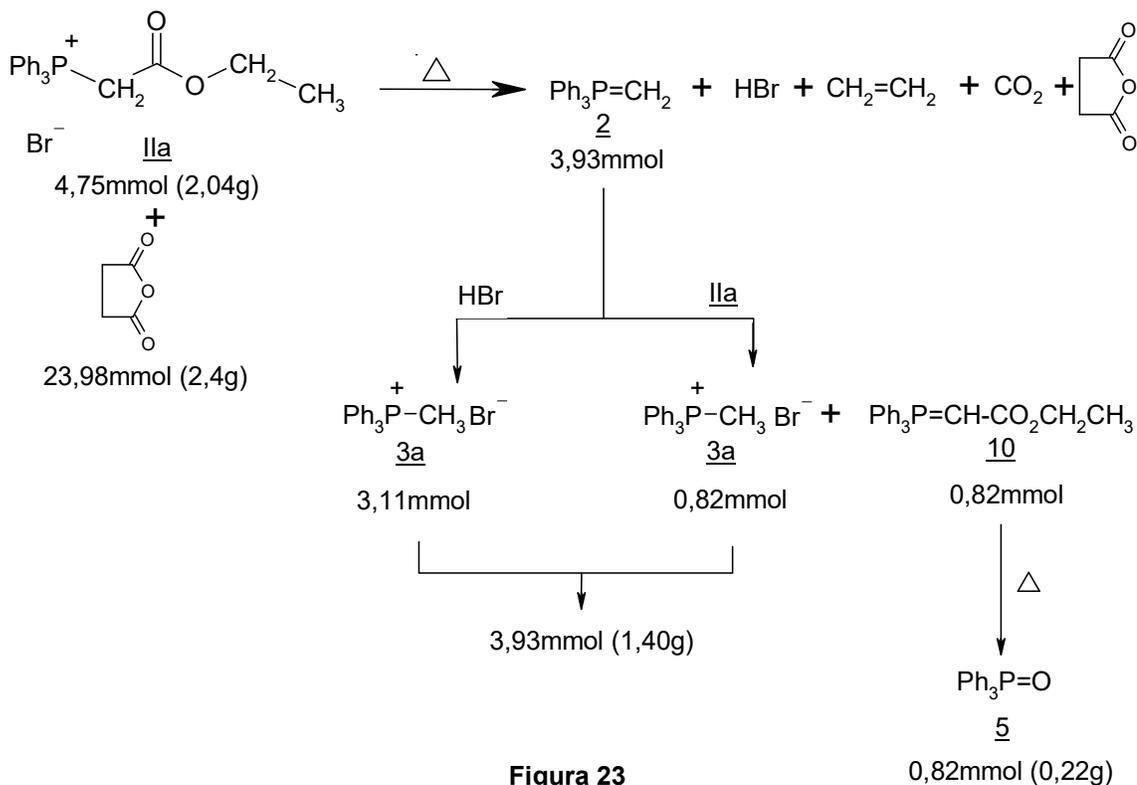


Figura 23

La estequiometría estaría buena ya que según el mecanismo planteado la suma de las masas de los productos debiese ser 1,62g y experimentalmente se obtienen 1,6g de producto crudo.

3.3.8.- Estudio de la termólisis del etiléster-fosfonio IIa en presencia de bromuro de bencilo a presión atmosférica y a 142°C.

La pirólisis se lleva a cabo en presencia de un exceso de bromuro de bencilo teniendo como resultado solamente la descomposición de la sal de éster-fosfonio IIa con un rendimiento de 81,8% que coincide con el porcentaje del compuesto 3a en la muestra. Las cantidades molares involucradas en el transcurso de la descomposición se ven en la Figura 24.

De la cantidad formada del metilidenfosforano **2** un 77,7% sigue la reacción ácido-base con HBr y un 22,3% transilida con el material de partida, sal de fosonio **IIa**.

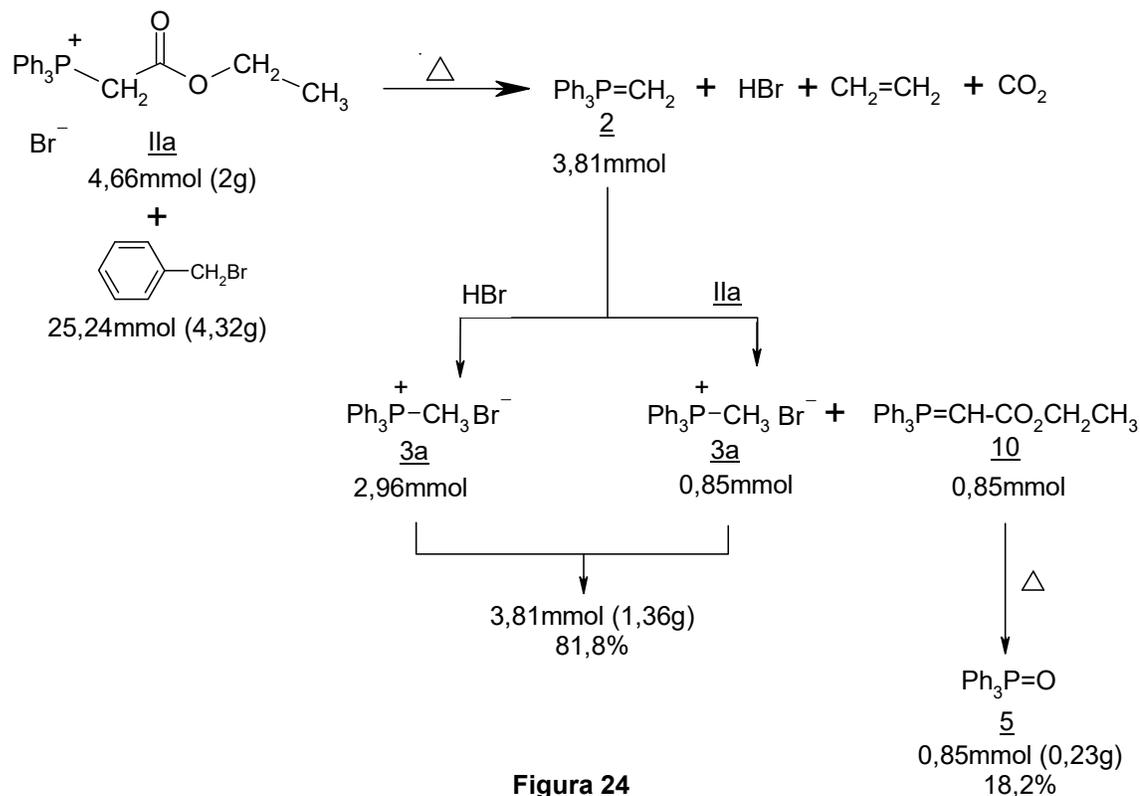


Figura 24

En el espectro de protones se observan trazas de bromuro de bencilmetiltrifenilfosfonio, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PhBr}$, lo que deja en claro que el iluro reactivo **2** principalmente reacciona con el ácido bromhídrico liberado y en mucho menor grado participa como nucleófilo frente a $\text{Ph-CH}_2\text{Br}$ bajo estas condiciones.

La estequiometría está correcta ya que según el mecanismo planteado la suma de las masas de los productos debiese ser 1,59g y experimentalmente se obtienen 1,59g de producto crudo.

3.4.- Pirólisis de cloruro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IIb**).

3.4.1.- Estudio a presión atmosférica y a 145°C.

La descomposición de la sal de éster-fosfonio **IIb** bajo estas condiciones es casi completa (95%). Un 90% del metilidenfosforano **2** reacciona con HCl para formar un 90% de la sal de metilfosfonio **3b** y un 5% de **2** transilida con **IIb** para generar un 5% adicional de **3b** (Figura 25).

Existe diferencia entre la masa real de producto crudo, 1,7g contra 1,61g calculados a partir de cálculos espectroscópicos.

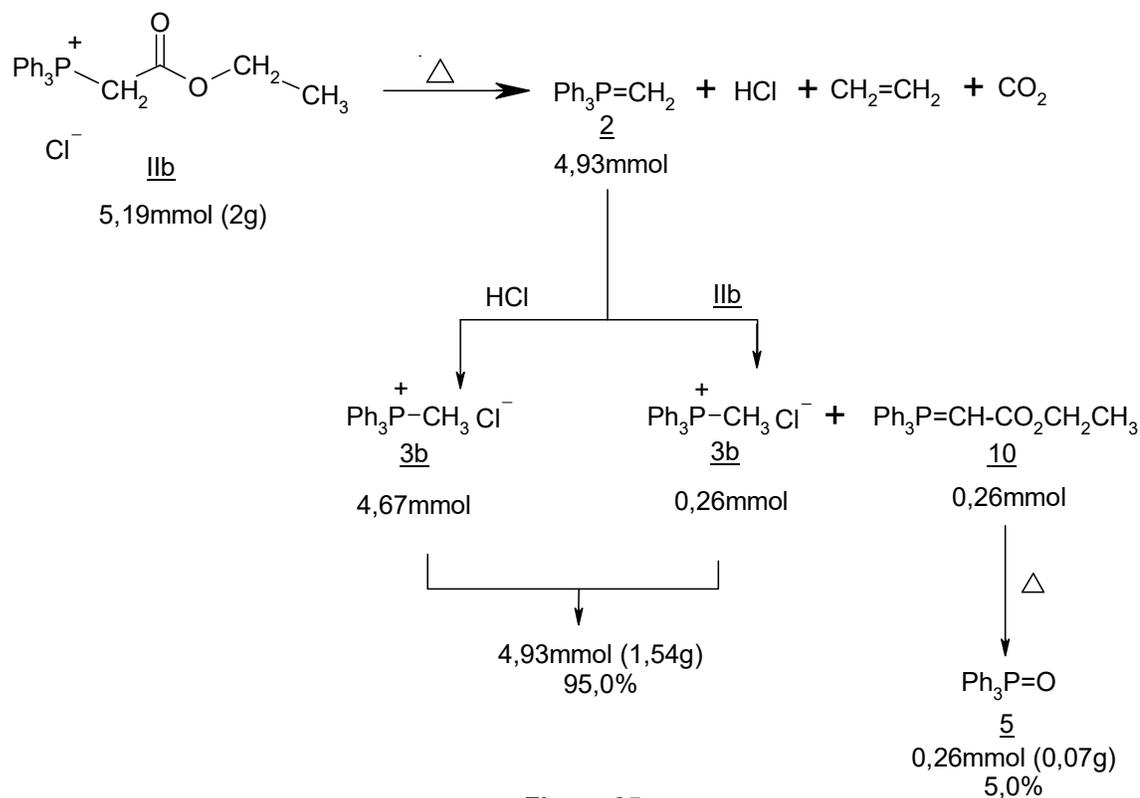


Figura 25

3.4.2.- Estudio del comportamiento del etiléster-fosfonio **IIb** en suspensión de benceno a 80°C.

A pesar de estar muy por debajo de la temperatura de fusión de la sal de éster-fosfonio **IIb** (pf.120-123°C) el calentamiento de una suspensión en benceno de esta sal provoca su descomposición en un 100,0% para generar el cloruro de metilfosfonio **3b**. Estos resultados están de acuerdo tanto con la espectroscopía $^1\text{H-RMN}$ del producto crudo como con el balance de masas. Bajo estas condiciones la reacción de transilidación de **2** con **IIb** no ocurre, en cambio la reacción ácido-base entre **2** y ácido clorhídrico está altamente favorecida, como se representa en la Figura 26.

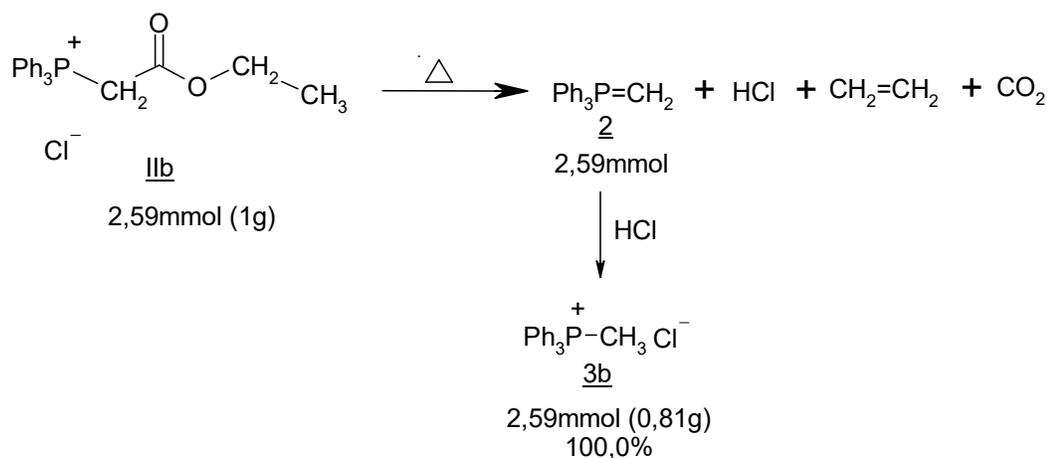


Figura 26

3.5.- Pirólisis de p-toluensulfonato de etoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIc).

3.5.1.- Estudio a presión reducida (20mmHg) y a 165°C.

De esta experiencia se desprende que el tosilato de etiléster-fosfonio IIc presenta una mayor estabilidad térmica que el resto de las sales estudiadas en esta tesis. El rendimiento de la descomposición es de un 12,1% respecto de la sal de fosfonio 3c formada. Es necesario reiterar que debido al lavado del crudo se pierde la cuantía de la experiencia, sin embargo, dada la solubilidad similar de las dos sales detectadas no debiese variar demasiado sus proporciones en la muestra analizada. Sumado a lo anterior, la masa de la resina obtenida de las aguas madres de la filtración son 1,71g, que sumados a la masa de sólido analizado da un valor de 2,85g, lo que no dista demasiado de la masa estimada por el análisis espectroscópico de 2,93g, como se observa en la Figura 27 y explica en la sección 2.5.1.

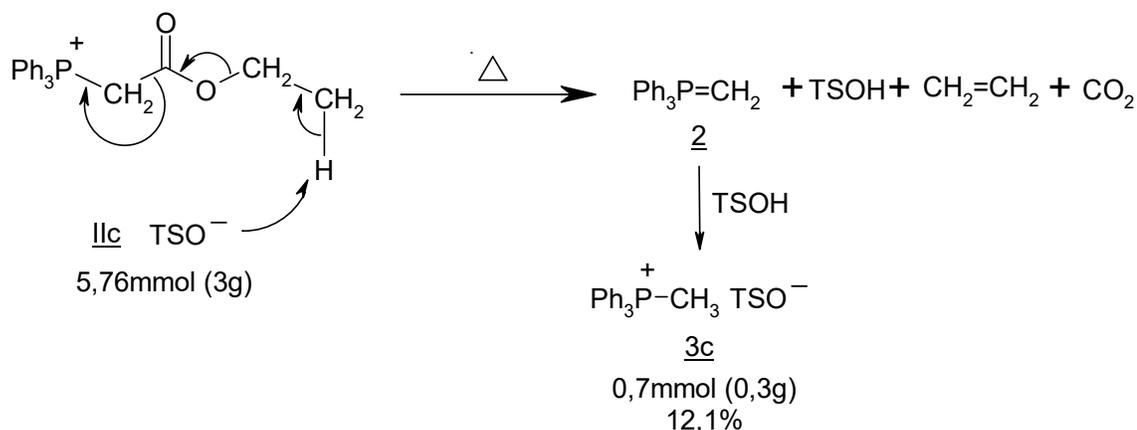


Figura 27

3.5.2.- Estudio de la termólisis del tosilato de etiléster-fosfonio **IIc** en presencia de bromuro de litio, a presión atmosférica y a 142°C.

Se estima que la extensión del intercambio de contraión TsO⁻-Br es cercana a un 100%, ya que en el espectro del crudo de la termólisis un 50,0% corresponde a tosilato de litio, y el otro 50,0% se distribuye en un 45,0% para el metil-fosfonio **3a** y un 5,0% para óxido de trifenilfosfina (**5**). No hay evidencias de productos de descomposición con el contraión tosilato ni de la presencia de sal de éster-fosfonio de partida **IIc**. Entonces el rendimiento para la sal de fosfonio **3a** es de 90,0%, donde un 80,0% es parte de la reacción ácido base entre el iluro reactivo **2** y ácido bromhídrico. Por otro lado, el 10,0% restante es aporte de la reacción de transilidación entre los compuestos **2** y **IIa**, como se puede ver en la Figura 28.

La masa del crudo es 2g y la masa estimada según la figura es de 1,99g, lo cual concuerda con el mecanismo propuesto.

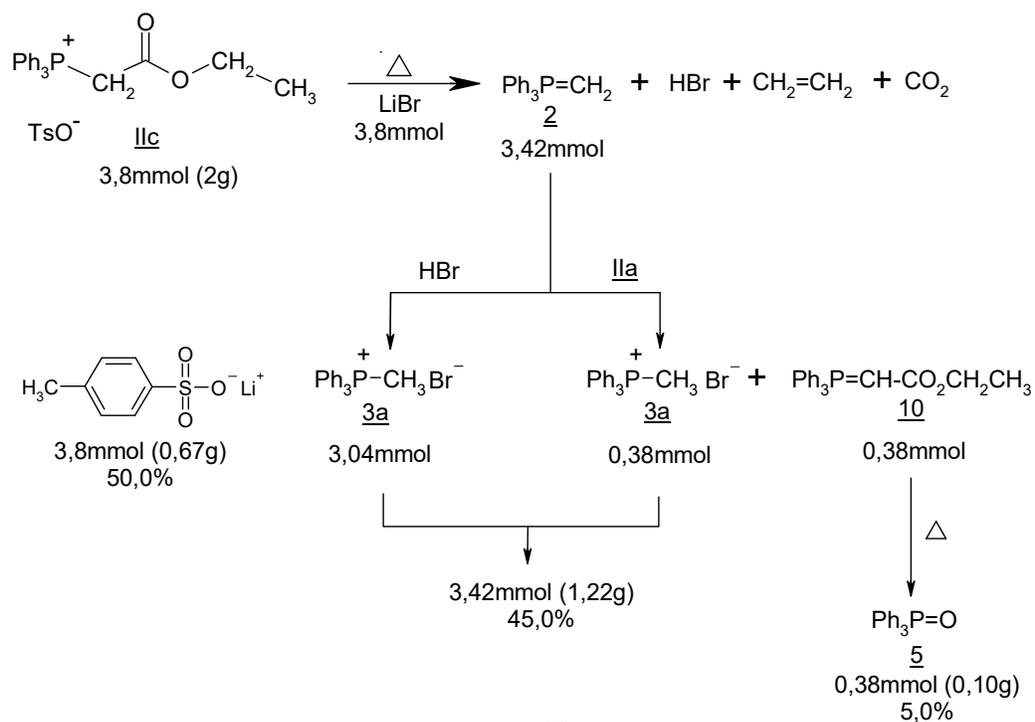


Figura 28

3.6.- Pirólisis del bromuro de isopropoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IIIa**).

3.6.1.- Estudio a presión atmosférica y a 152°C.

La descomposición tiene un rendimiento que bordea el 69,6% para el compuesto **3a**. Es evidente en el espectro de protones a alto campo la señal del grupo isopropoxi -O-CH(CH₃)₂ (0,5ppm) del compuesto **15a** producto del efecto CH/ π entre los protones de los grupos CH₃ y un anillo aromático.^{14,15a,15b,16}

Según el esquema de la Figura 29 la masa debiese ser 1,61g, sin embargo la experiencia ofrece 1,69g. Esta diferencia puede ser reflejo de una mala homogenización de la muestra estudiada por espectroscopía debido a que el crudo es un sólido pastoso, como en muchos casos. Si lo anterior es cierto, está claro que este error se puede minimizar promediando un mayor número de espectros.

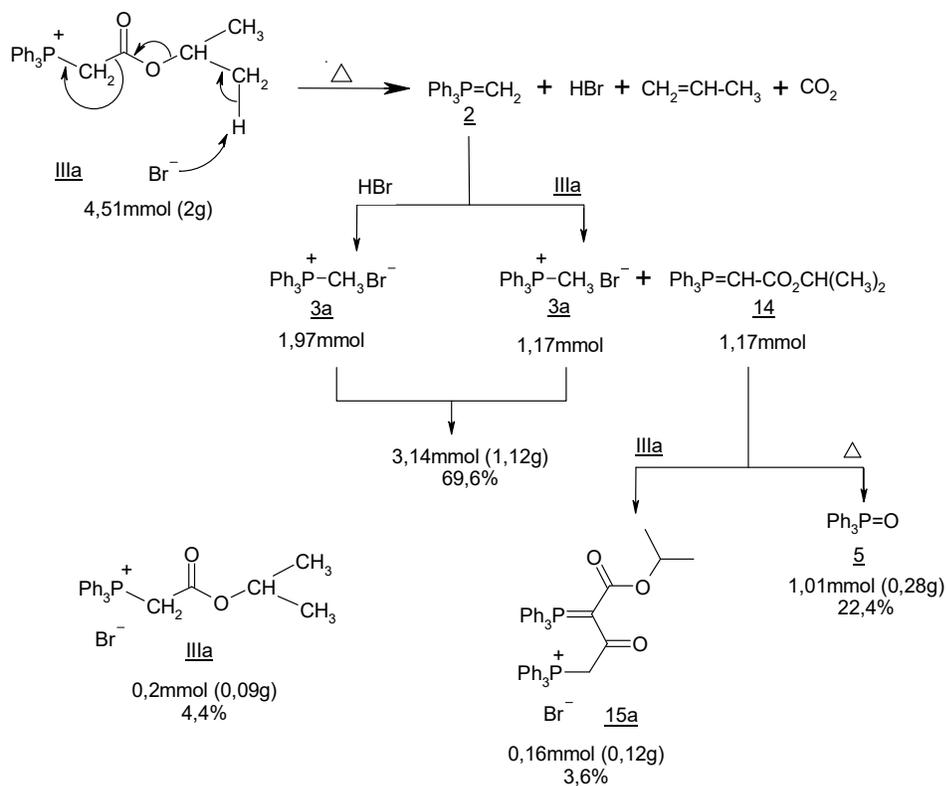


Figura 29

3.7.- Pirólisis de cloruro de isopropoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIIb).

3.7.1.- Estudio a presión atmosférica y a 157°C.

Debido a una mala resolución del espectro de protones e imposibilidad de asignar cantidades porcentuales relativas molares para cada especie, esta experiencia es considerada de forma cualitativa, evidenciando la presencia de la sal de metilfosfonio 3b, material de partida IIIb, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$, iluro-fosfonio 15b y óxido de trifenilfosfina 5.

3.8.- Pirólisis de bromuro de t-butoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IVa).

3.8.1.- Estudio a presión atmosférica y a 210°C.

Un mecanismo concertado es el que mejor describe el proceso para esta descomposición, debido a que en la termólisis de forma cuantitativamente 1,58g (4,42mmol/99,6%) de bromuro de metiltrifenilfosfonio (3a) comprobado por espectroscopía y que teóricamente debiesen ser 1,585g (4,44mmol/100,0%) como se indica en la Figura 31.

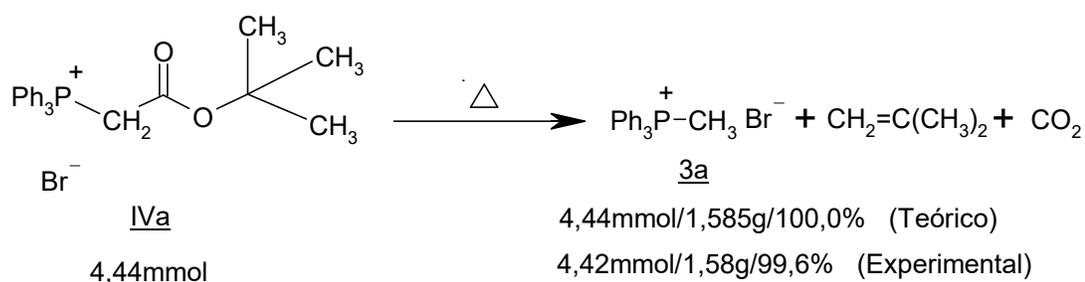


Figura 31

El mecanismo concertado considera un estado de transición como el representado en la Figura 31a. En este caso la termólisis conduce directamente a la formación de metilfosfonio **3a**, CO₂ y de alquenos volátiles. Este mecanismo se caracteriza por no generar HBr_(g) ni el iluro reactivo **2**, Ph₃P=CH₂ y consecuentemente ninguno de los productos de transilidación de **2** o de sustitución nucleofílica o de adición-eliminación.

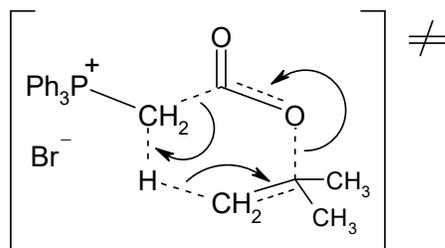


Figura 31a

Se realizaron infructuosos intentos por atrapar el isobuteno como derivado dibromado permitiendo que los gases desprendidos durante la termólisis burbujearan en una solución de bromo en tetracloruro de carbono. Espectroscopía ¹H-RMN pareciera indicar posible di- o trimerización del isobuteno.

3.8.2.- Estudio del comportamiento térmico del t-butiléster-fosfonio IVa suspendido en benceno a 80°C.

El rendimiento de la descomposición es bajo un 10% dejando en claro que la temperatura de ebullición del benceno (80°C) no es suficiente para lograr que la extensión de la descomposición sea mayor, requiriendo condiciones más extremas de temperatura, como mínimo cercanas al punto de fusión de la sal de éster fosfonio **IVa**. En cuanto al mecanismo, se obtienen 0,79g de producto crudo, en cuanto debiesen ser 0,78g según lo propuesto, y 0,63g (1,75mmol) de compuesto **3a** si la descomposición fuese completa, como se ve en la Figura 32. Evidentemente, el factor temperatura es fundamental para determinar la

descomposición térmica de las sales de fosfonio. Es posible que un efecto estérico impida que en la formación de **3a** opere una transilidación en competencia.

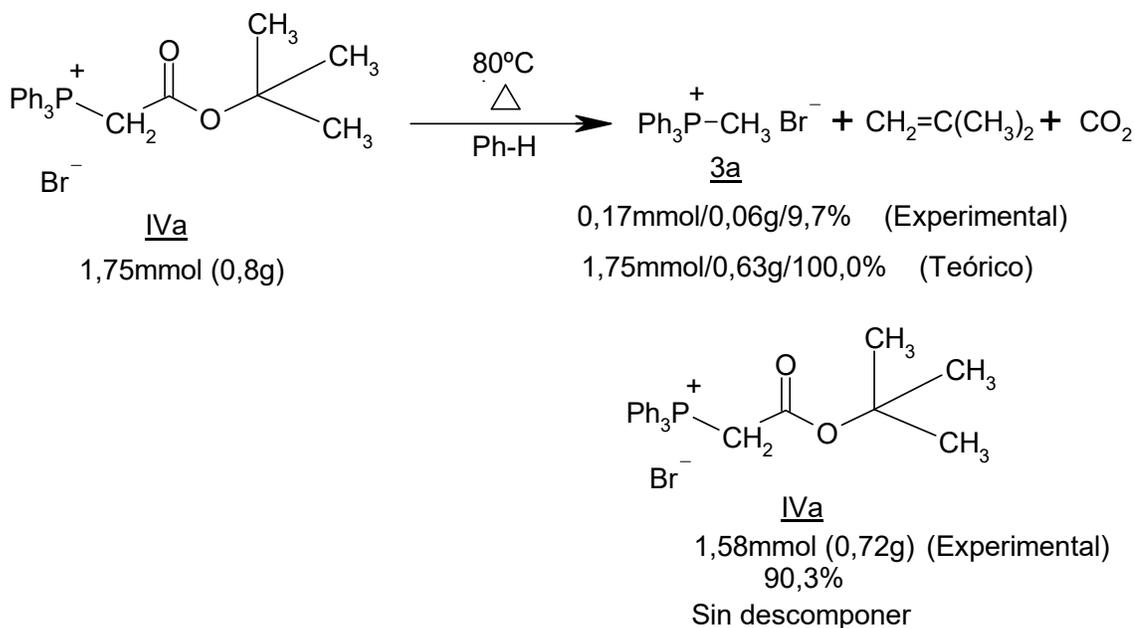


Figura 32

3.9.- Pirólisis de cloruro de t-butoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IVb**).

3.9.1.- Estudio a presión atmosférica y a 165°C.

Nuevamente los resultados indican que la termólisis puede transcurrir a través de un posible mecanismo concertado para formar **3b** ya que se recupera 1,55g de producto crudo el cual comprobado por espectroscopía debiese pesar 1,53g y 1,51g (4,84mmol) si la descomposición fuese completa, como se indica en la Figura 33.

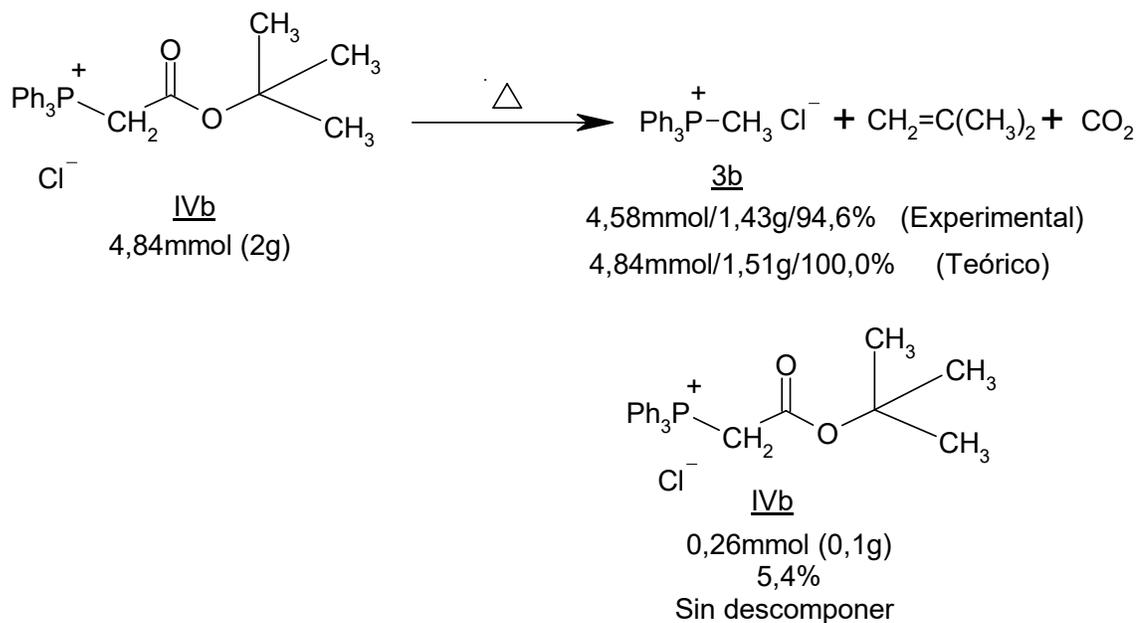


Figura 33

El mismo efecto estérico estimado como importante para impedir una transilidación en la formación del metilfosfonio **3a**, puede operar en la formación de **3b**.

4.- CONCLUSIONES

La descomposición de sales de fosfonio, cualquiera sea la naturaleza del grupo alcoxi, generan una especie reactiva, el metiliditridifenilfosforano, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$, el cual puede reaccionar en el estado de fusión como base o como nucleófilo.

Si en la termólisis se generan hidrácidos (HBr o HCl) el metiliditridifenilfosforano, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$, actúa preponderantemente como base para formar el $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{X}^-$. Esta sal de fosfonio también se puede generar, especialmente en ausencia del hidrácido, o bien en su presencia pero en menor extensión, por la reacción del iluro reactivo $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ con la sal de fosfonio original $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{RX}^-$, la cual actúa como ácido en una reacción de transilidación.

El efecto de realizar la termólisis a presión reducida lleva a eliminar los productos volátiles de la descomposición de sales de fosfonio, tales como alquenos de bajo peso molecular, hidrácidos (HBr o HCl) y CO_2 . En estos casos por lo general disminuye el $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{X}^-$ formado por reacción del $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ con HBr. Consecuentemente aumentan reacciones del $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ como nucleófilo.

Sales de fosfonio $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{RX}^-$ donde $\text{R}=\text{CH}_3$ no generan alquenos desde la termólisis y tampoco hidrácidos. Su descomposición lleva a la formación de CH_3X donde el iluro reactivo $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ actuando como nucleófilo sobre CH_3X genera nuevas sales de fosfonio, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_3\text{X}^-$.

Sales de fosfonio donde $\text{R}=\text{Et}$ -, $i\text{-Pr}$ lleva a la formación de nuevos compuestos tipo iluro-fosfonio, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{R})\text{CO}-\text{CH}_2-\text{P}^+\text{Ph}_3\text{X}^-$, caracterizados por presentar un efecto CH/π al ^1H -RMN con valores de δ a muy alto campo ($\delta=0,4-0,6\text{ppm}$) para los protones de los grupos metilo. Estos iluros se forman en el estado de fusión por reacción de la sal de fosfonio original,

$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{RX}^-$, con $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH-CO}_2\text{R}$, donde el iluro actuaría como nucleófilo en una reacción de $\text{A}_\text{N}\text{-E}$.

Para sales de fosfonio $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{R}$ con $\text{R}=\text{t-Bu}$ la termólisis lleva en forma cuantitativa a la exclusiva formación del metilfosfonio $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3\text{X}^-$, posiblemente a través de un mecanismo concertado. Un efecto estérico limitaría la reactividad del sistema en el estado de fusión.

La descomposición térmica del tosilato de etoxicarbonilmetiltrifenil fosfonio, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{EtTsO}^-$, procede en muy baja extensión. Sin embargo, en presencia de halogenuros de litio (LiBr) ocurre un intercambio aniónico en la sal de fosfonio para originar la termólisis con mayor eficiencia.

La descomposición térmica de sales de fosfonio también ocurre aunque con menor extensión en solución (CHCl_3) o en suspensión (Ph-H), para evidenciar solamente la formación de $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3\text{X}^-$, exceptuando la sal del etiléster-fosfonio en suspensión, que presenta altos rendimientos de descomposición.

Al comparar la termólisis de cloruros y bromuros de la misma sal de fosfonio, los cloruros parecen ser más selectivos para originar sólo metilfosfonio $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3\text{Cl}$, aunque con más eficiencia que los bromuros.

La formación de iluros tales como $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH-CO}_2\text{Et}$ por ejemplo, en la termólisis de la sal $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{EtBr}$, se ha evidenciado efectuando la descomposición térmica de la sal de fosfonio en presencia de aldehídos reactivos tales como el p-nitrobenzaldehído. En el estado de fusión ocurre una reacción de Wittig para generar el p-nitrocinaurato de etilo, $\text{O}_2\text{N-Ph-CH}=\text{CH-CO}_2\text{Et}$.

En la mayoría de las termólisis de sales de fosfonio estudiadas se forma óxido de trifenilfosfina, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$, confirmando que su generación es un proceso térmico de descomposición del éster-iluro $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH-CO}_2\text{R}$.

El iluro reactivo $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ formado a partir de $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_3\text{RBr}$ ($\text{R}=\text{Me}$, Et) puede actuar como nucleófilo frente a electrófilos externos

(Ph-CH₂Br) presentes durante la termólisis para generar la sal Ph₃P⁺-CH₂-CH₂-PhBr⁻, siendo el metiléster-fosfonio mucho más eficiente. Esto se explica puesto que la posibilidad de múltiples reacciones es mayor para el éster etílico relativo al metílico. De igual forma, el intermediario reactivo Ph₃P=CH₂ reacciona como nucleófilo frente al Ph-CO-Cl para generar con una alta eficiencia Ph₃P⁺-CH₂-CO-PhCl⁻.

5.- APÉNDICE

Análisis de espectros

Compuesto **3a**, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3\text{Br}^-$:

$^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 3,25 (d, 3H, $J = 13,27 \text{ Hz}$), 7,70-7,82 (m, 15H) ppm.

Compuesto **3b**, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3\text{Cl}^-$:

$^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$ 3,25 (d, 3H, $J=13,32\text{Hz}$), 7,69-7,82 (m, 15H) ppm.

Compuesto **3c**, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3\text{TsO}^-$:

$^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 2,29 (s, 3H), 3,25 (d, 3H, $J=13\text{Hz}$), 7,04 (d, 2H, $J=8\text{Hz}$), 7,64-7,83 (m, 17H) ppm.

Compuesto **5**, $\text{Ph}_3\text{P=O}$:

$^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 7,43-7,71 (m, 15H) ppm.

Compuesto **8a**, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3\text{Br}^-$:

$^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 1,36 (doble-triplete, 3H), 3,6 (m, 2H), 7,7 (m, 15H) ppm.

Compuesto **12a**, $\text{Ph}_3\text{P=C}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-CO-CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3\text{Br}^-$:

$^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 0,5 (t, 3H, $J=7\text{Hz}$), 3,63 (c, 2H, $J=7\text{Hz}$), 5,31 (d, 2H, $J=12,17\text{Hz}$), 7,70-7,77 (m, 30H) ppm.

Compuesto **15a**, $\text{Ph}_3\text{P=C}(\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{-CO-CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3\text{Br}^-$:

$^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 0,50 (d, 6H, $J=6\text{Hz}$), 4,50 (sept, 1H, $J=6\text{Hz}$) , 5,41 (d, 2H, $J=14\text{Hz}$), 7,70-7,90 (m, 30H) ppm.

Compuesto **21b**, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{PhCl}^-$:

$^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 6,39 (d, 2H $J=11\text{Hz}$), 7,51 (t, 2H, $J=8\text{Hz}$), 7,66 (m, 7H), 7,76 (t, 3H, $J=6\text{Hz}$), 7,95 (m, 6H), 8,39 (d, 2H, $J=8\text{Hz}$) ppm.

Compuesto **22**, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PhBr}^-$:

$^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 3,05 (m, 2H), 4,15 (m, 2H), 7,68-7,86 (m, 20H) ppm.

Compuesto **23**, $\text{O}_2\text{N-Ph-CH=CH-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$:

$^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 1,36 (t, 3H, $J=7,14\text{Hz}$), 4,30 (c, 2H, $J=7,14\text{Hz}$), 6,56 (d, 1H, $J=16\text{Hz}$), 7,71 (d, 1H, $J=16\text{Hz}$), 7,68 (d, 2H, $J=8,7\text{Hz}$), 8,25 (d, 2H, $J=8,7\text{Hz}$) ppm.

Compuesto **24**, $\text{CH}_3-\text{Ph-SO}_3\text{Li}$:

$^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 2,29 (s, 3H), 7,04 (d, 2H, $J=8\text{Hz}$), 7,7 (d, 2H, $J=8\text{Hz}$) ppm.

6.- BIBLIOGRAFÍA

1. a.- H. J. Cristau & F. Plénat, "The Chemistry of Organophosphorus Compounds", edited by F. R. Hartley, 1994, Vol 3, ch.2.
b.- H. J. Bestmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1965, **4**, 645.
2. O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser, und P. Zeller, *Helv. Chim. Acta*, 1957, **40**, 1242.
3. F. Guevara, Memoria Título de Químico, Universidad de Chile, 1979.
4. R. Ugarte, Memoria Título de Químico, Universidad de Chile, 1985.
5. G. Recabarren, Memoria Título de Bioquímico, Universidad de Chile, 2001.
6. a.- D. R. J. Palleros, *J. Chem. Ed.*, 2004, **81**, 1345.
b.- B. A. Harper et al., *J. Chem. Ed.*, 2002, **79**, 729.
c.- N. Pohl et al., *J. Chem. Ed.*, 2002, **79**, 727.
d.- S. M. Reed et al., *J. Chem. Ed.*, 2000, **77**, 1627.
e.- S. H. Leung et al., *J. Chem. Ed.*, 2004, **81**, 1942.
7. C. H. DePuy and R. W. King, *Chem. Revs.*, 1960, **60**, 431.
8. a) D. B. Denney, C. J. Rossi & J. Vill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 3336-3337.
b) D. B. Denney, C. J. Rossi & J. Vill, *J. Org. Chem.*, 1964, **29**, 1003-1005.
9. H. J. Bestmann, H. Hartung and I. Pils, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1965, **4**, 957.
10. P. A. Chopard, *Helv. Chim. Acta*, 1967, **50**, 1016-1021.
11. J. Pórtulas, F. Sánchez-Ferrando & J. Sánchez-Pardo, *Tetrahedron Letters*, 1976, **17**, N° 40, 3617-3618.
12. H. J. Bestmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1965, **4**, 650.
13. D. J. H. Smith, "Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis", edited by J. I. G. Cadogan, 1979, ch. 4, 213-214.

14. F. Bohlmann and W. Skuballa, Chem. Ber., 1973, **106**, 497.
15. A. I. Vogel, Practical Organic Chemistry, 1962, 3th Ed., Wiley, 429.
16. U. Schöllkopf, Angew. Chem., 1959, **71**, 260.
17. D. B. Denney, S. T. Ross, J. Org. Chem., 1962, **27**, 998.
18. H. J. Cristau & F. Plénat, "The Chemistry of Organophosphorus Compounds", edited by F. R. Hartley, 1994, Vol 3, ch.2, 160-163.
19. F. Ramírez and S. Dershowitz, J. Org. Chem., 1957, **22**, 41-45.
20. D. B. Denney, and L. C. Smith, J. Org. Chem., 1962, **27**, 3404.
21. P. A. Chopard, J. Org. Chem., 1966, **31**, 107-111.
22. A. Michaelis and H. V. Soden, Ann., 1885, **229**, 310.
23. R. Araya-Maturana & F. Castañeda, Phosphorus, Sulfur and Silicon, 1993, **81**, 165-172.
24. F. Castañeda, C. A. Terraza, M. T. Garland, C. A. Bunton and R. F. Baggio, Acta Crystallographica, 2001, C57, 180-184.
25. D. E. Bugner, J. Org. Chem., 1989, **54**, 2580-2586 (1989).
26. G. Wittig u. U. Schöllkopf, Chem. Ber., 1954, 87, 1318.



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA Y FISICOQUÍMICA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO

CHRISTIAN MARCELO ALIAGA SILVA

**“ESTUDIO DE LA TERMÓLISIS Y REACTIVIDAD
DE SALES DE FOSFONIO EN EL ESTADO DE
FUSIÓN”**

DIRECTOR DE TESIS: Dr. FERNANDO CASTAÑEDA M.

PROFESOR PATROCINANTE: Dr. FERNANDO CASTAÑEDA M.

SANTIAGO, CHILE

2006

Dedicado a mis padres Ariela y Luis por educarme, quererme y apoyarme incondicionalmente.

AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis Dr. Fernando Castañeda por su calidad humana, constante enseñanza y colaboración a través de los años.

Al Dr. Clifford Bunton por su valiosa opinión y cooperación en este trabajo.

A todos mis profesores por el gran aporte en mi formación profesional.

A todos mis compañeros de carrera por hacer agradable día a día la vida universitaria, en especial a una mujer que cambió mi vida para siempre, Cristina.

RESUMEN

Se estudia la descomposición térmica de sales de ésteres de alquiltrifenilfosfonio, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{RX}^-$ donde R es $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ o $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ y X^- corresponde a Br^- , Cl^- o TsO^- . La formación de especies intermediarias lleva a evaluar su reactividad para generar productos estables.

La termólisis de estas sales de fosfonio se realiza a presión normal o a presión reducida. En este último caso, se facilita la remoción de productos volátiles del seno de la fase de fusión.

La descomposición térmica de las sales de fosfonio transcurre por interacción del haluro (Br^- o Cl^-) sobre el grupo alquilo (R) del fragmento alcoxi, actuando como base o como nucleófilo para formar productos de sustitución o de eliminación, dando lugar a una descarboxilación con pérdida de CO_2 y generando un intermediario reactivo, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$.

Para R igual o mayor a 2 átomos de carbono en la serie estudiada, la termólisis genera además $\text{HX}_{(\text{g})}$ y alquenos volátiles de bajo peso molecular.

El iluro reactivo, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$, puede actuar durante la termólisis, como base o como nucleófilo. Como base, reacciona con $\text{HX}_{(\text{g})}$ para generar la sal de fosfonio estable $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2\text{X}^-$. Si las condiciones de reacción (presión reducida) permiten la evacuación de especies volátiles ($\text{HX}_{(\text{g})}$), el iluro reactivo $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ puede reaccionar con la sal de éster-fosfonio de partida, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{RX}^-$, a través de una transilidación para igualmente producir el metil-fosfonio estable $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{X}^-$ y un nuevo iluro semiestabilizado, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$. En esta forma, invariablemente $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{X}^-$ es el producto principal obtenido en la termólisis de sales de fosfonio.

La formación del iluro semiestabilizado, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$ (R=Et), se evidencia atrapando a esta especie con p-nitrobenzaldehído, p- $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$, el cual da lugar a una reacción de Wittig durante la termólisis para obtener el p-nitrocínamate de etilo como producto estable, p- $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Et}$.

Otro destino del iluro reactivo, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$, es actuar como nucleófilo frente a especies electrofílicas generadas durante la termólisis. Así, la descomposición térmica de metiléster-fosfonio, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH}_3\text{Br}^-$, forma CH_3-Br como

electrófilo el cual por reacción con $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ produce una nueva sal de fosfonio estable, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_3\text{Br}^-$. Esta reacción progresa en mayor extensión cuando la pirólisis se realiza a presión normal lo cual disminuye la remoción del CH_3-Br volátil.

El iluro semiestabilizado $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$ ($\text{R}=\text{Et}$, $i\text{-Pr}$), formado por transilidación, asimismo puede dar lugar a una adición nucleofílica sobre el grupo carbonilo de la sal de fosfonio de partida, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{RBr}^-$, para posteriormente producir un iluro-fosfonio complejo de interesante propiedades espectroscópicas, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{R})-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{P}^+\text{Ph}_3\text{Br}^-$. Por otra parte se analiza que en el estado de fusión, el $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$ formado pueda ser el responsable de la formación del óxido de trifenilfosfina, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$, aislado y caracterizado en las termólisis estudiadas.

La descomposición térmica de sales como los tosilatos de fosfonio, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{EtTsO}^-$, sólo origina en una baja extensión la sal de fosfonio $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{TsO}^-$. Sin embargo, la termólisis realizada en presencia de LiBr da lugar a la formación más eficiente de $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{Br}^-$ dando cuenta de un efectivo intercambio de las especies aniónicas en la sal de fosfonio.

La termólisis del t-butiléster-fosfonio, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2-t\text{-BuBr}^-$, transcurre cuantitativamente para generar como único producto la sal de metil-fosfonio $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{Br}^-$, donde la estequiometría resultante da cuenta de un probable mecanismo concertado el cual procede sin liberación de $\text{HBr}_{(g)}$ o de cualquier otro producto.

El calentamiento prolongado de suspensiones de sales de fosfonio en solventes inertes (PhH) igualmente conlleva una descomposición térmica con formación de $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{X}^-$ como único producto pesquisable.

Se examina la reactividad de especies nucleofílicas generadas durante la termólisis ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$) con electrófilos externos en mezcla con la sal de fosfonio de partida. Así, se estudia la pirólisis de $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3\text{Br}^-$ en presencia de un exceso de bromuro de bencilo, $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{Br}$, obteniendo $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{Br}^-$ y una nueva sal de fosfonio, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PhBr}^-$, en cantidades significativas.

En adición, se estudia a presión atmosférica la termólisis del metiléster-fosfonio $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3\text{Br}^-$ en presencia de un electrófilo muy reactivo, el cloruro de benzoilo, $\text{Ph}-\text{COCl}$. Durante la pirólisis ocurre una reacción de adición-eliminación para generar la sal $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{PhCl}^-$ con un alto rendimiento.

Se discute y analiza la reactividad de las diferentes reacciones, en competencia durante la termólisis y se reconoce la importancia de la homogeneidad y de la viscosidad del medio en la formación de productos.

Todos los productos estables obtenidos durante las termólisis se dilucidan estructuralmente por espectroscopía ^1H -RMN comparándolos con estándares comerciales o sintetizados por otra vía independiente, para estos efectos.

SUMMARY

Thermolysis and reactivity of phosphonium salts in the melt.

Thermal decomposition of alkoxy carbonylalkyltriphenylphosphonium salts, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{RX}^-$, were studied where R is $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ or $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ and X^- corresponds to Br^- , Cl^- or TsO^- . The formation of intermediary species leads to evaluate their reactivity to generate stable products.

Thermolysis of these phosphonium salts were carried out at normal or reduced pressure. In the latter case, the volatile product removal of the sine of the melt phase is facilitated.

Thermal decomposition of phosphonium salts occurred by interaction of halide (Br or Cl) on the alkyl group (R) of the alkoxy fragment, acting as a base or as a nucleophile to form elimination or substitution products, resulting in decarboxilation with loss of CO₂ and generating a reactive intermediate, Ph₃P=CH₂.

For R equal to or greater than 2 carbon atoms in the studied series, thermolysis also generated HX_(g) and volatile alkenes of low molecular weight.

During thermolysis, the reactive ylid, Ph₃P=CH₂, act as a base or as a nucleophile. As a base, it reacted with HX_(g) to generate the phosphonium stable salt Ph₃P⁺-CH₃X⁻. If the conditions of reaction (reduced pressure) allowed removal of the volatile species (HX_(g)), the reactive ylid Ph₃P=CH₂ can react with the ester-phosphonium salt Ph₃P⁺-CH₂-CO₂RX⁻ through transylidation to produce the stable methyl-phosphonium halide Ph₃P⁺-CH₃X⁻ and a new semistabilized ylid, Ph₃P=CH-CO₂R. In this manner, Ph₃P⁺-CH₃X⁻ was invariably the main product in the phosphonium salts thermolysis.

The formation of the semistabilized ylid, Ph₃P=CH-CO₂R (R=Et), was demonstrated by trapping with p-nitrobenzaldehyde through Wittig reaction to yield ethyl p-nitrocinnamate as a stable product. Another goal of the reactive ylid, Ph₃P=CH₂, was to act as a nucleophile with electrophilic species during thermolysis. Thus, thermal decomposition of methylester-phosphonium bromide, Ph₃P⁺-CH₂-CO₂-CH₃Br⁻, produced CH₃-Br as electrophile, which by reaction with Ph₃P=CH₂ generated a new stable phosphonium salt, Ph₃P⁺-CH₂-CH₃Br⁻.

When pyrolysis was carried out at normal pressure, this reaction progressed in to a greater extent, which lowered the removal of the volatile CH₃-Br.

The semistabilized ylid Ph₃P=CH-CO₂R (R=Et, i-Pr), formed by transylidation during thermolysis gave likewise rise to a nucleophilic addition to the carbonyl group of the

initial phosphonium salt, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{RBr}^-$, producing then a ylid-phosphonium complex of interesting spectroscopic properties, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{R})\text{-CO-CH}_2\text{-P}^+\text{Ph}_3\text{Br}^-$. On the other hand, the formed $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH-CO}_2\text{R}$ could be responsible of the formation of triphenylphosphine oxide, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$, isolated and characterized as a stable product.

Thermal decomposition of phosphonium tosylates, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{EtTsO}^-$, to a smaller extent originates the phosphonium salt $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3\text{TsO}^-$. Nevertheless, the thermolysis performed in the presence of LiBr efficiently produced $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3\text{Br}^-$, giving evidence of an effective exchange of the anionic species in the melt.

Thermolysis of t-butylester-phosphonium bromide, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{-t-BuBr}^-$, generated quantitatively the methyl-phosphonium salt $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3\text{Br}^-$, as a single product, where the resulting stoichiometry gives evidence of a probable concerted mechanism as it comes without liberation of $\text{HBr}_{(\text{g})}$ or any other product.

The prolonged heating of phosphonium salt suspensions in inert solvents (PhH) also produced a thermal decomposition with formation of $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3\text{X}^-$ as a single identified product.

A study was done of the reactivity of the nucleophilic specie $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ generated during thermolysis, with external electrophiles in a mixture with the initial phosphonium salt. Thus, pyrolysis was studied of $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3\text{Br}^-$ in the presence of an excess of benzyl bromide $\text{Ph-CH}_2\text{-Br}$, obtaining $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3\text{Br}^-$ and a new phosphonium salt, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Ph Br}^-$, the latter being in significant amounts.

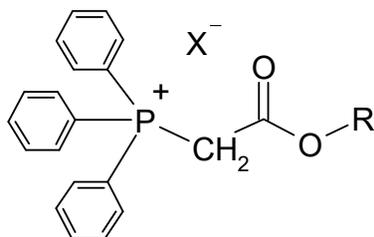
In addition, thermolysis at atmospheric pressure of methylester-phosphonium salt, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3\text{Br}^-$, was studied in the presence of a very reactive electrophile, benzoyl chloride, Ph-COCl . During pyrolysis an addition-elimination reaction occurred to generate a high yield of $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO-PhCl}^-$.

The reactivity of the different reactions in competition during thermolysis was discussed and analyzed, and the importance was recognized of the homogeneity and the viscosity media in product formation.

During thermolysis, all the obtained stable products were structurally elucidated by spectroscopy ($^1\text{H-RMN}$), comparing them with commercial or synthetic standards.

1.- INTRODUCCIÓN

Las sales de fosfonio son compuestos organofosforados representados por la fórmula general $R_4P^+X^-$ donde el átomo de fósforo presenta una geometría tetraédrica, R puede ser un grupo alquilo y/o arilo y X es una estructura aniónica, simple o compleja, inorgánica u orgánica.^{1a} Las sales de fosfonio, son excelentes intermediarios de síntesis, comúnmente empleados para la obtención de iluros de fósforo, a través de reacciones con bases inorgánicas o por transilidaciones.^{1b} Estas reacciones normalmente transcurren a bajas temperaturas. Las sales de ésteres-fosfonio comprendidas en este trabajo se representan en la Figura 1 y se preparan por reacción a temperatura ambiente de un éster α -halogenado con trifenilfosfina.^{2,3,4,5} Con estas consideraciones resulta interesante estudiar el comportamiento térmico de sales de éster-fosfonio en el estado de fusión. Por otra parte, la mayoría de las reacciones de los compuestos orgánicos transcurren en solventes orgánicos y estos solventes dan cuenta en una gran proporción del material de desecho generado en el laboratorio. Así, una promoción de la “química verde” (green chemistry) es de un alto interés para la industria química, la investigación y la docencia en el laboratorio, donde por razones ambientales, de salud y económicas se procura suprimir el uso de solventes.^{6a-6e}



R = -Me, -Et, -i-Pr, -t-Bu; X = Br⁻, Cl⁻, TsO⁻.

Figura 1

En analogía con la descomposición pirolítica de ésteres y xantatos⁷ las sales de alcocarbonilalquiltriphenilfosfonio se descomponen cuando son calentadas cerca de su estado de fusión generando como productos sales de metiltrifenilfosfonio, una olefina y dióxido de carbono cuando R (Figura 1) es igual o mayor a dos átomos de carbono y con al menos un átomo de hidrógeno como sustituyente en el C_β (Figura 2).

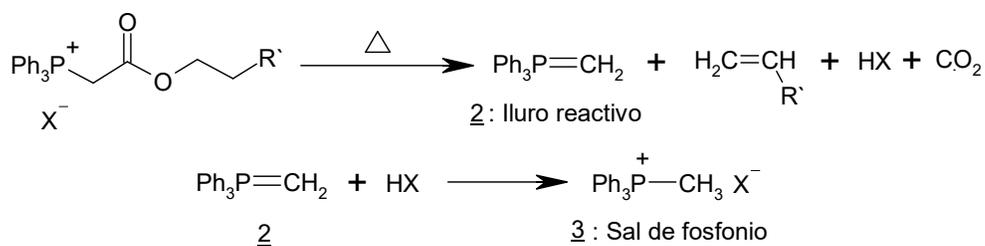


Figura 2

Se ha propuesto que a temperaturas entre 130° y 225°C, a presión normal, la especie aniónica actúa como base para abstraer un protón dando lugar a una β-eliminación con desprendimiento de dióxido de carbono, ácido y formación de un iluro reactivo 2, el cual reacciona con el ácido generado en la

descomposición para originar una nueva sal de fosfonio estable, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3\text{X}^-$ (3).^{8a,8b,9,10}

Una condición fundamental para el desarrollo de esta descomposición es que el grupo alcoxycarbonilo esté como sustituyente en el carbono alfa relativo al átomo de fósforo y que el fragmento alquílico del grupo alcoxi sea igual o mayor a dos átomos de carbono. Esta descomposición pirolítica se ha usado convenientemente en la síntesis de olefinas superiores.^{8a,8b} Sin embargo, cuando el grupo alcoxi es de bajo peso molecular su aplicación es muy limitada dada la alta volatilidad de los alquenos formados. Por esta razón, la termólisis de sales de ésteres-fosfonio donde el grupo éster deriva de alcoholes de bajo peso molecular, ha sido poco estudiada.¹¹

Un caso especial es la sal que presenta un átomo de carbono en el grupo alcoxi, donde el mecanismo es distinto debido a que no es posible formar alqueno vía β -eliminación como muestra la Figura 3.¹¹

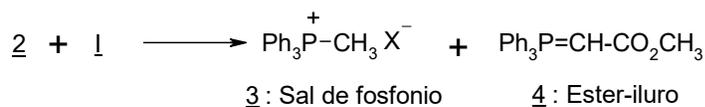
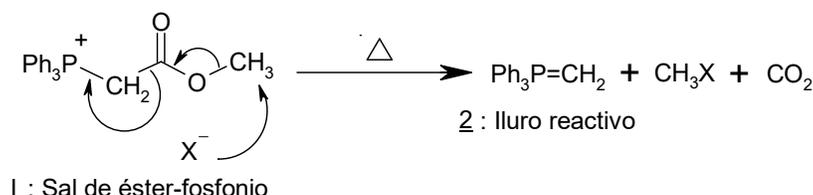


Figura 3

En este caso, la reacción de descomposición térmica progresa a través de una sustitución nucleofílica inicial. Posteriormente en una reacción de transilidación de **2** y **1** se generan la sal de fosfonio **3** y el éster-iluro **4**.

Los iluros estabilizados de fósforo también sufren una descomposición térmica para dar óxido de trifenilfosfina y derivados acetilénicos. Como ejemplo, los acilalquilidientrifetilfosforanos pueden ser representados por dos estructuras resonantes, como se ve en la Figura 4. Está descrito que la descomposición térmica de estos iluros probablemente procedería vía (b) con muy buenos rendimientos de ésteres de ácidos acetilencarboxílicos.^{12,13,14}

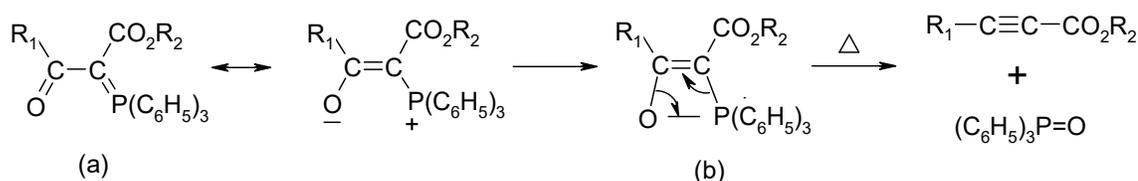


Figura 4

Este estudio comprende la pirólisis de sales de ésteres-fosfonio (Figura 1), el análisis y detección de las especies intermediarias generadas, el estudio de la reactividad de estas especies en el estado de fusión, la caracterización estructural de los productos formados y finalmente, un aporte mecanístico para las reacciones ocurridas en el estado de fusión.

Las especies reactivas formadas en el estado fusión pueden encontrar una aplicación sintética en reacciones efectuadas en ausencia de solventes.

2.- MATERIALES Y MÉTODOS

En la caracterización estructural de los compuestos obtenidos se emplearon los siguientes métodos y su respectiva instrumentación.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se realizaron en un espectrómetro BRUKER, modelo AVANCE DRX 300, utilizando tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. Los desplazamientos químicos se expresan en partes por millón (ppm) respecto al TMS y las constantes de acoplamiento (J) en Hertz (Hz). Se emplean las siguientes abreviaturas: singulete (s), doblete (d), triplete (t), cuarteto (c), (sept) septeto, multiplete (m) y señal ancha (a).

Las temperaturas de fusión (pf) se determinaron en un equipo Electrothermal 9200.

Los solventes y reactivos utilizados fueron Merck de calidad pa o ps.

Los α -haloésteres utilizados para generar las sales de fosfonio se obtuvieron por métodos convencionales de esterificación de los ácidos α -halocarboxílicos con los correspondientes alcoholes.¹⁵

Las termólisis de las sales de ésteres-fosfonio se caracterizan por ocurrir con un notorio desprendimiento de gases cuyo término se estimó para limitar el tiempo de descomposición. Los productos obtenidos en la termólisis se caracterizaron por ¹H-RMN y cuando es necesario, sus espectros se comparan con estándares. En ciertos casos definidos una mejor caracterización estructural se logra por recristalización de los crudos obtenidos en la termólisis.

Las resonancias ¹H-RMN típicas obtenidas para los productos de termólisis permiten, a través de sus relaciones integrales obtener los porcentajes relativos

de los productos en mezcla, lo cual lleva a definir intermediarios y precursores, estimando los balances de masa.

Los espectros ^1H -RMN usados para caracterizar a los productos de termólisis se presentan en la sección apéndice.

2.A.- Método general para la obtención de sales de alcoxycarbonilmetil trifenilfosfonio ($\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{RX}^-$).

Las sales de ésteres-fosfonio se preparan por reacción de la trifenilfosfina, Ph_3P , con los correspondientes α -haloésteres, usando benceno anhidro como solvente, a temperatura ambiente, y con agitación durante períodos de tiempo que variaron entre 4 y 24h.

Los análisis de los espectros de las sales de ésteres-fosfonio son:

- | |
|---|
| <p>i) Bromuro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (Ia), $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3\text{Br}^-$, 97%, pf: 161-162°C ^{2,16}, ^1H-RMN(CDCl_3): 3,61 (s, 3H), 5,60 (d, 2H, J=14Hz), 7,66-7,94 (m, 15H) ppm.</p> <p>ii) Cloruro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (Ib), $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3\text{Cl}^-$, 95%, pf: 152-153°C, ^1H-RMN(CDCl_3): 3,60 (s, 3H), 5,55 (d, 2H, J=14Hz), 7,63-7,92 (m, 15H) ppm.</p> <p>iii) Bromuro de etoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIa), $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{Br}^-$, 97%, pf: 155-156°C ^{2,17}, ^1H-RMN(CDCl_3): 1,00 (t, 3H, J=7Hz), 4,00 (c, 2H, J=7Hz), 5,50 (d, 2H, J=14Hz), 7,70 (m, 15H) ppm.</p> <p>iv) Cloruro de etoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIb), $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{Cl}^-$, 90%, pf: 121-122°C, ^1H-RMN(CDCl_3): 1,00 (t, 3H, J=7Hz), 3,99 (c, 2H, J=7Hz), 5,48 (d, 2H, J=14Hz), 7,70 (m, 15H) ppm.</p> |
|---|

- v) Bromuro de isopropoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IIIa**), $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Br}^-$, 94%, pf: 150-151°C, $^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 1,03 (d, 6H, $J=6\text{Hz}$), 4,84 (sept, 1H, $J=6\text{Hz}$), 5,5 (d, 2H, $J=14\text{Hz}$), 7,65-7,95 (m, 15H) ppm.
- vi) Cloruro de isopropoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IIIb**), $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$, 90%, pf: 157-158°C, $^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 1,02 (d, 6H, $J=6\text{Hz}$), 4,82 (sept, 1H, $J=6\text{Hz}$), 5,5 (d, 2H, $J=14\text{Hz}$), 7,64-7,97 (m, 15H) ppm.
- vii) Bromuro de terbutoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IVa**), $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$, 96%, pf: 175-176°C, $^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 1,22 (s, 9H), 5,50 (d, 2H, $J=14\text{Hz}$), 7,67-7,99 (m, 15H) ppm.
- viii) Cloruro de terbutoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IVb**), $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$, 90%, pf: 169-170°C, $^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 1,21 (s, 9H), 5,45 (d, 2H, $J=14\text{Hz}$), 7,65-7,96 (m, 15H) ppm.

2.B.- Síntesis del p-toluenosulfonato de etoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IIc**), $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{TsO}^-$.

Esta sal se genera por reacción del etoxycarbonilmetiliditritifenilfosforano, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, con ácido p-toluensulfónico, disueltos en benceno en cantidades equimolares. De inmediato se observa la formación y separación de un precipitado, el cual después de dos horas de reacción se filtra al vacío y se lava con benceno. El producto se obtiene con un 85% de rendimiento, pf: 165-166°C ^{5,18}; $^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 1,01 (t, 3H, $J=7\text{Hz}$), 2,29 (s, 3H), 3,98 (c, 2H, $J=7\text{Hz}$), 5,11 (d, 2H, $J=14\text{Hz}$), 7,04 (d, 2H, $J=8\text{Hz}$), 7,64-7,83 (m, 17H) ppm.

2.C.- Síntesis de bromuro de fenaciltrifenilfosfonio (21a), $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{PhBr}^-$.

Se disuelven en 20mL de benceno seco 1,71g (6,5mmol) de trifenilfosfina y 1,29g (6,5mmol) de bromoacetofenona. La solución se agita por 24h a temperatura ambiente. El precipitado formado es filtrado, lavado con benceno y secado en estufa de vacío hasta peso constante. Se obtienen 1,96g (65%) de bromuro de fenaciltrifenilfosfonio (21a) pf: 263,1-267,3°C, el cual es recristalizado en una mezcla metanol/acetato de etilo 1:1 pf: 272,0-274,6°C.¹⁹

$^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 6,39 (d, 2H J=11Hz), 7,51 (t, 2H, J=8Hz), 7,66 (m, 7H), 7,76 (t, 3H, J=6Hz), 7,95 (m, 6H), 8,39 (d, 2H, J=8Hz) ppm.

2.1.- Pirólisis de bromuro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (Ia), $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3\text{Br}^-$.

2.1.1.- Estudio de la termólisis del metiléster-fosfonio Ia a presión atmosférica, a 140°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL acoplado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agrega 2g (4,81mmol) de bromuro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (Ia). El sistema es calentado en un baño de silicona, registrando su temperatura con otro termómetro, hasta 140°C por 35 minutos a presión atmosférica. Se obtienen 1,3g de producto crudo pf. 190-192°C, el cual al analizarlo por espectroscopía

de resonancia de protones encontrando la presencia de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**) en un 48,2%, bromuro de etiltrifenilfosfonio (**8a**) en un 28,1% y óxido de trifenilfosfina (**5**) en un 23,7%.

Se pesaron 0,65g de sólido y como prueba se recristalizó en una mezcla cloroformo/acetato de etilo 1:1 obteniendo 0,44g de sólido blanco pf. 212°C no analizado que correspondería a bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20} mezclado con bromuro de etiltrifenilfosfonio (**8a**)¹⁶ que tiene punto de fusión menor.

2.1.2.- Estudio de la termólisis del metiléster-fosfonio Ia, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3\text{Br}^-$, a presión atmosférica, a 160°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL acoplado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agregan 2,06g (4,96mmol) de bromuro de metoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**Ia**). El sistema es calentado en un baño de silicona, registrando su temperatura con otro termómetro, hasta 160°C por 1,5h a presión atmosférica. Se obtienen 1,85g de sólido crudo y analizado por espectroscopía de resonancia de protones arrojando un 43,9% bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20}, 43,6% bromuro de etiltrifenilfosfonio (**8a**)¹⁶ y un 12,5% óxido de trifenilfosfina (**5**).

2.1.3.- Estudio de la termólisis del metiléster-fosfonio Ia, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3\text{Br}^-$, a presión reducida, a 134°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL acoplado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agrega 2g (4,81mmol) de bromuro de metoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**1a**). El sistema es calentado en un baño de silicona hasta 134°C por 1h a una presión de 10mmHg. Se obtiene 1,68g de un sólido crudo color anaranjado oscuro pf. 225-227°C, el cual es analizado por espectroscopía de protones, constatando la presencia de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**) en un 51,6%, óxido de trifenilfosfina (**5**) en un 40,1% y bromuro de etiltrifenilfosfonio (**8a**)¹⁶ en un 8,3%. Esta mezcla de sólidos se recristalizó con cloroformo/acetato de etilo 1:1 obteniendo 0,55g de cristales pf. 232°C que corresponden a bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**).^{16,20}

2.1.4.- Estudio de la termólisis de 1a a presión reducida, a 163°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL acoplado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agrega 3g (7,22mmol) de bromuro de metoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**1a**). Esta vez el refrigerante en su parte superior está conectado a una red de vacío. El sistema es calentado en un baño de silicona hasta 163°C por 1h a una presión de 10mmHg. Se obtienen 2,36g de producto crudo, el cual por espectroscopía de protones establece la presencia de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20} en un 44,7%, de óxido de trifenilfosfina (**5**) en un 39,5% y de bromuro de etiltrifenilfosfonio (**8a**)¹⁶ en un 15,8%.

2.1.5.- Comportamiento del metiléster-fosfonio 1a en solución, a 61°C.

En un balón de 100mL acoplado con un refrigerante se agregan 3g (7,22mmol) de bromuro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**1a**) y se disuelven en 25mL de cloroformo. La solución es agitada y calentada por 14h procurando no sobrepasar un suave reflujo. Transcurrido este tiempo, el solvente es eliminado en rota evaporador recuperando 2,71g de sólido amarillo pf. 150-153°C, el cual analizado por espectroscopía de protones caracteriza al bromuro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**1a**) en un 47,7%, al bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**) en un 28,8%, óxido de trifenilfosfina (**5**) en un 13,7% y al bromuro de etiltrifenilfosfonio (**8a**) en un 9,8%. Este sólido se recristalizó en una mezcla cloroformo/acetato de etilo 1:1 para dar 0,67g de un sólido amarillo pf. 152-153°C, el cual por espectroscopía de protones arroja bromuro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**1a**) en un 50,3%, bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20} en un 25,7%, óxido de trifenilfosfina (**5**) en un 14,4% y bromuro de etiltrifenilfosfonio (**8a**)¹⁶ en un 9,6%.

2.1.6.- Estudio del comportamiento del metiléster-fosfonio **1a en presencia de metoxycarbonilmetilidentrifenilfosforano (**4**), $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$, a presión atmosférica y 140°C.**

En un balón cónico de dos bocas de 25mL acoplado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agrega 1g (2,41mmol) de bromuro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**1a**) y 0,81g (2,41mmol) de metoxycarbonilmetilidentrifenilfosforano (**4**). El calentamiento se realiza en un baño de silicona hasta 140°C por 40 minutos a presión atmosférica. Se obtuvieron 0,87g de un crudo pf. 190-192°C, posteriormente recristalizado en mezcla cloroformo/acetato de etilo 1:1, pf: 197-199°C. ¹H-RMN

determina la presencia de bromuro de etiltrifenilfosfonio (**8a**)¹⁶ en un 30,0% y bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20} en un 70,0%.

2.1.7.- Reactividad del metiléster-fosfonio Ia en presencia de cloruro de benzoilo a presión atmosférica y 160°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL adaptado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agregan 1,5g (3,61mmol) de bromuro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**la**) y 2,5mL (3,03g, 21,55mmol, d=1,211g/mL) de cloruro de benzoilo. El calentamiento se realiza en un baño de silicona a 160°C por 1h a presión atmosférica. Transcurrida la pirólisis se obtiene un precipitado amarillo y un exceso de cloruro de benzoilo. Esta mezcla es filtrada y el sólido lavado con éter de petróleo y secado para dar 1,3g de producto crudo para ser analizado por resonancia de protones. La muestra filtrada, lavada y secada tiene 85,3% de cloruro de fenaciltrifenilfosfonio (**21b**)¹⁹ y 14,7% de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20}, determinados por ¹H-RMN.

Se determinó por espectroscopía que el líquido filtrado es el exceso de cloruro de benzoilo con óxido de trifenilfosfina (**5**) y trazas de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**) y cloruro de fenaciltrifenilfosfonio (**21b**).

El análisis del espectro del cloruro de fenaciltrifenilfosfonio es congruente con el patrón preparado en el laboratorio.

2.1.8.- Reactividad del metiléster-fosfonio **Ia** en presencia de bromuro de bencilo a presión atmosférica y 134°C.

En un balón cónico de dos bocas de 50mL acoplado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agrega 2g (4,81mmol) de bromuro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**Ia**) y 3mL (4,32g, 25,24mmol, d=1,439g/mL) de bromuro de bencilo. El calentamiento se realiza en un baño de silicona a 134°C durante 1,5h a presión atmosférica. Durante la termólisis se obtiene una suspensión que es filtrada dando 1,85g de sólido impuro pf. 218°C. Mediante espectroscopía de protones se define la presencia de un 51,3% de bromuro de bencilmetiltrifenilfosfonio (**22**), 29,0% de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20} y óxido de trifenilfosfina (**5**) en un 19,7%.

2.2.- Pirólisis de cloruro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (Ib), $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3\text{Cl}^-$.

2.2.1.- Estudio de la termólisis de Ib a presión atmosférica, a 150°C.

En un balón cónico de 25mL acoplado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se adicionan 1,47g (3,96mmol) de cloruro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (Ib). El calentamiento se realiza en un baño de silicona a 150°C por 1,3h a presión atmosférica. Se obtienen 1,23g de un producto crudo, el cual por espectroscopía muestra un 49,5% de cloruro de metiltrifenilfosfonio (3b)^{20,21,22} y 50,5% de óxido de trifenilfosfina (5).

2.3.- Pirólisis de bromuro de etoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (Ila), $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{Br}^-$.

2.3.1.- Termólisis de Ila a presión atmosférica y a 152°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL acoplado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agregan 3g (6,99mmol) de bromuro de etoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (Ila). Esta vez el refrigerante en su parte superior tiene conectado un tubo para salida de gases cuyo extremo se encuentra sumergido en 100mL de una solución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ al 10% contenida en un matraz Erlenmeyer de 250mL para determinar la

eliminación de CO₂ mediante la formación de carbonato de bario.²⁰ El sistema es calentado en un baño de silicona hasta alcanzar los 152°C durante 2h a presión atmosférica. Se observa la aparición de precipitado en el matraz Erlenmeyer no siendo cuantificado. Se obtienen 2,4g de un sólido crudo, el cual por espectroscopía de protones determina la presencia de un 72,8% bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20} y 27,2% de óxido de trifenilfosfina (**5**). Con el fin de aislar óxido de trifenilfosfina (**5**) el producto crudo es lavado con benceno para extraer el óxido, que luego es precipitado con la adición de éter de petróleo 40-60°C. Este sólido es recristalizado en tetracloruro de carbono dando 0,06g de cristales de óxido de trifenilfosfina, pf: 153,8-154°C, corroborado por espectroscopía.

2.3.2.- Estudio de la termólisis de IIa a presión atmosférica y a 160°C.

En un balón cónico de dos bocas de 50mL provisto de un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agregan 2g (4,66mmol) de bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IIa**). El sistema es calentado en un baño de silicona hasta alcanzar los 160°C por 1,5h a presión atmosférica. Durante la pirolisis, por la parte superior del refrigerante es detectada la salida de ácido con papel indicador de pH humedecido con agua destilada y con una bageta humedecida en amoníaco. Se obtiene 1,52g de producto crudo el cual mediante resonancia de protones permite identificar la presencia de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20} en un 52,2% y el 47,8% restante corresponde a óxido de trifenilfosfina (**5**).

2.3.3.- Termólisis del etiléster-fosfonio IIa a presión reducida y a 135°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL provisto de un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agregan 3g (6,99mmol) de bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIa). Esta vez el refrigerante en su parte superior está conectado a una red de vacío. El sistema es calentado en un baño de silicona a 135°C durante 2,2h, a una presión de 10mmHg. Se obtienen 2,7g de crudo analizado por espectroscopía de resonancia de protones para identificar bromuro de metiltrifenilfosfonio (3a) en un 54,8%, bromuro de 3-carboetoxi-3-trifenilfosforaniliden-2-oxopropanotrifetil fosfonio (12a) en un 15,5%, bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIa) en un 2,4% y óxido de trifetilfosfina (5) en un 27,3%.

El crudo obtenido es recristalizado en una mezcla diclorometano/benceno obteniendo cristales pf. 187-188.2°C que corresponden a bromuro de 3-carboetoxi-3-trifenilfosforaniliden-2-oxopropanotrifetilfosfonio (12a)^{21,23,24} en un 45,6%, bromuro de metiltrifenilfosfonio (3a)^{16,20} en un 37,9%, bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIa)^{2,17} en un 13,1% y óxido de trifetilfosfina (5) en un 3,4%.

2.3.4.- Estudio de la termólisis del etiléster-fosfonio IIa a presión reducida y a 160°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL provisto de un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agregan 2g (4,66mmol) de bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIa). El refrigerante en su parte superior está conectado a una red de vacío y el sistema se calienta

en un baño de silicona a 160°C por 1,5h a 10mmHg. Se obtiene 1,47g de producto crudo al cual se le realizó un espectro de protones, presentando un 42,5% de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20} y un 57,5% de óxido de trifenilfosfina (**5**).

El crudo es lavado con benceno y posteriormente evaporado para dar un residuo sólido, pf: 156°C, determinando por espectroscopía de protones que se trata de óxido de trifenilfosfina (**5**).

2.3.5.- Reactividad del etiléster-fosfonio IIa en presencia de p-metoxi benzaldehido a presión atmosférica y 148°C.

En un balón cónico de dos bocas de 100mL provisto de un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agregan 10g (23mmol) de bromuro de etoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIa) y 2,83mL (3,17g, 23mmol) de p-metoxibenzaldehido. El calentamiento se realiza en un baño de silicona a 148°C durante 5,5h a presión atmosférica. El crudo es filtrado, lavado con una pequeña porción de benceno tratando de eliminar pocas cantidades de aldehido y luego secado obteniendo 8,1g de un sólido amarillo pf. 220-230°C. Por otra parte, el p-metoxibenzaldehido es recuperado cuantitativamente, rectificado por destilación y caracterizado por espectroscopía de protones con patrón comercial.

El sólido es recrystalizado en una mezcla cloroformo/acetato de etilo para dar 4,61g de bromuro de metiltrifenilfosfonio (3a), pf: 229-230°C.^{16,20}

2.3.6.- Reactividad del etiléster-fosfonio IIa en presencia de p-nitro benzaldehido a presión atmosférica y 142°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL acoplado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agregan 2,5g (5,82mmol) de bromuro de etoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIa) y 0,88g (5,82mmol) de p-nitrobenzaldehido. El calentamiento se realiza en un baño de silicona a 142°C durante 1h a presión atmosférica. Se obtienen 2,97g de producto crudo cuyo espectro de protones mostró un 30,6% de p-

nitrobenzaldehído, 30,9% de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20}, 8,7% de p-nitrocínamate de etilo (**23**)¹¹, 16,0% de bromuro de etoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IIa**)^{2,17} y 13,8% de óxido de trifenilfosfina (**5**).

2.3.7.- Estudio de la termólisis del etiléster-fosfonio IIa en presencia de anhídrido succínico a presión atmosférica y 153°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL adaptado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agregan 2,04g (4,75mmol) de bromuro de etoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IIa**) y 2,4g (23,98mmol) de anhídrido succínico. El calentamiento se realiza en un baño de sílica a 153°C por 1,5h a presión atmosférica. Transcurrida la pirólisis se obtiene 1,6g de crudo analizado por espectroscopía de protones para definir un 82,7% de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20} y un 17,3% de óxido de trifenilfosfina (**5**), descartando en este cálculo el exceso de anhídrido succínico.

2.3.8.- Estudio de termólisis del etiléster-fosfonio IIa en presencia de bromuro de bencilo a presión atmosférica y 142°C.

En un balón cónico de dos bocas de 50mL acoplado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agrega 2g (4,66mmol) de bromuro de etoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IIa**) y 3mL (4,32g, 25,24mmol, d=1,439g/mL) de bromuro de bencilo. El calentamiento se realiza en un baño de sílica a 142°C durante 2h a presión atmosférica. De la pirólisis se obtiene una suspensión que es filtrada, lavada con éter de petróleo 40-60°C

y secada dando 1,59g de producto crudo pf. 227°C, que en espectroscopía de protones muestra un 81,8% de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**) y un 18,2% de óxido de trifenilfosfina (**5**), sin embargo, se observan trazas de bromuro de bencilmetiltrifenilfosfonio. Este sólido es recristalizado en una mezcla cloroformo/acetato de etilo 3:1 dando 0,74g de sólido pf. 227°C^{16,20} que corresponde a bromuro de metiltrifenilfosfonio.

2.4.- Pirólisis de cloruro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIb**), $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{Cl}^-$.**

2.4.1.- Estudio del comportamiento de **IIb a presión atmosférica y a 145°C.**

En un balón cónico de 25mL acoplado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se adicionan 2g (5,19mmol) de cloruro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IIb**). El calentamiento se realiza en un baño de silicona a 145°C durante 2,3h a presión atmosférica. Se obtienen 1,7g de producto crudo, el cual por espectroscopía H¹-RMN muestra un 95,0% de cloruro de metiltrifenilfosfonio (**3b**)^{20,21,22} y 5,0% de óxido de trifenilfosfina (**5**).

2.4.2.- Estudio de la descomposición de una suspensión del etilésterfosfonio **IIb en benceno a 80°C.**

Se agregan 1g (2,59mmol) de cloruro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IIb**) y 35mL de benceno en un balón cónico de 100mL acoplado con un condensador de reflujo. Esta mezcla heterogénea es calentada a reflujo por 36h y luego filtrada. De las aguas madres evaporadas no queda residuo, en cambio, se aísla cuantitativamente 0,81g (2,59mmol) de un sólido blanco filtrado que corresponde a cloruro de metiltrifenilfosfonio (**3b**) impuro, pf: 220-223°C, comprobado por espectro de protones. Este sólido es recristalizado en una mezcla cloroformo/acetato de etilo obteniendo la sal de fosfonio **3b**, pf: 220-221,3°C^{20,21,22}.

2.5.- Pirólisis de p-toluensulfonato de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIc), $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{TsO}^-$.

2.5.1.- Estudio del comportamiento del tosilato-fosfonio IIc a presión reducida y a 165°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL provisto de un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema, se agregan 3g (5,76mmol) de p-toluensulfonato de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio pf. 164,5-166°C. Esta vez el refrigerante en su parte superior está conectado a una red de vacío y el sistema es calentado en un baño de silicona a 165°C durante 1h a una presión de 20mmHg. El crudo color café oscuro obtenido de la pirolisis es demasiado duro por lo que es disgregado con acetona, filtrado y secado para dar 1,14g de sólido pf. 163,6-165,5°C, determinando por espectroscopía de protones la presencia de p-toluensulfonato de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIc)^{5,18} en un 87,9% y p-toluensulfonato de metiltrifenilfosfonio (3c)²⁵ en un 12,1%.

Las aguas madres provenientes del lavado del crudo con acetona son evaporadas dando 1,71g de una resina roja no analizada.

Este sólido es recristalizado en una mezcla cloroformo/acetato de etilo obteniendo 0,71g de cristales pf. 165-169,5°C^{5,18} correspondiente a p-toluensulfonato de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIc).

2.5.2.- Termólisis del tosilato-fosfonio IIc en presencia de bromuro de litio, a presión atmosférica y a 142°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL provisto de un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema, se agrega 0,33g (3,8mmol) de bromuro de litio y 2g (3,8mmol) de p-toluensulfonato de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIc). En la parte superior del refrigerante se adapta una salida de gases que en el otro extremo se encuentra sumergido en 50mL de una solución de Ba(OH)₂ contenida en un matraz Erlenmeyer de 100mL.²⁰ El calentamiento se realiza en un baño de silicona a 142°C a presión atmosférica durante 1h, observando la aparición de un precipitado color blanco en el matraz que contiene la solución de hidróxido de bario (no cuantificado). Se obtiene de la pirólisis 2g de sólido pastoso color blanco el cual consta en un 45,0% de bromuro de metiltrifenilfosfonio (3a)^{16,20}, un 50% de p-toluensulfonato de litio (24) y un 5% de óxido de trifenilfosfina (5).

2.6.- Pirólisis de bromuro de isopropoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIIa), Ph₃P⁺-CH₂-CO₂CH(CH₃)₂Br⁻.

2.6.1.- Estudio de la termólisis del i-propiléster-fosfonio IIIa a presión atmosférica y a 152°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL provisto de un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema, se agregan 2g (4,51mmol) de bromuro de isopropoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IIIa**). El calentamiento se realiza en un baño de silicona a 152°C por 1h a presión atmosférica obteniendo 1,69g de producto crudo, el cual presenta 69,6% de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**), 22,4% de óxido de trifenilfosfina (**5**), 4,4% de material de partida (**IIIa**) y 3,6% de bromuro de 3-carboisopropoxi-3-trifenilfosforaniliden-2-oxopropanotrifenilfosfonio (**15a**). Este sólido es disgregado con acetona y filtrada dando 0,57g de sólido pf. 203°C que está compuesto de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20} en un 95,4%, material de partida **IIIa** en un 3,1% y bromuro de 3-carboisopropoxi-3-trifenilfosforaniliden-2-oxopropano trifenilfosfonio (**15a**)^{21,23,24} en un 1,5%.

2.6.2.- Estudio de la termólisis del i-propiléster-fosfonio IIIa a presión reducida y a 152°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL provisto de un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema, se agrega 2g (4,51mmol) de bromuro de isopropoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IIIa**). Esta vez el refrigerante en su parte superior está conectado a una red de vacío y el sistema es calentado en un baño de silicona a 152°C a una presión de 10mmHg durante 1h, obteniendo 1,62g de producto crudo, el cual presenta un 39,5% de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**), un 34,8% de óxido de trifenilfosfina (**5**), un 21,3% de material de partida **IIIa** y 4,4% de bromuro de 3-carboisopropoxi-3-trifenilfosforaniliden-2-oxopropanotrifenilfosfonio (**15**).^{21,23,24}

Este sólido es recristalizado en una mezcla cloroformo/acetato de etilo 1:3 dando 0,12g de sólido que está compuesto de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**)^{16,20} en un 94,7%, trazas de material de partida y óxido de trifenilfosfina (**5**) en un 5,3%.

2.7.- Pirólisis de cloruro de isopropoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIIb**), $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$.**

2.7.1.- Estudio del comportamiento de **IIIb a presión atmosférica y a 157°C.**

En un balón cónico de dos bocas de 25mL provisto de un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema, se agrega 2g (5,01mmol) de cloruro de isopropoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IIIb**). El calentamiento se realiza en un baño de silicona a 157°C por 1h a presión atmosférica, obteniendo 1,66g de producto crudo. En el espectro $^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$ se observan las mismas especies que en las experiencias anteriores pero por mala resolución en el espectro para las especies **IIIb** y **15b** no es posible determinar las cantidades porcentuales relativas de las especies.

2.8.- Pirólisis de bromuro de t-butoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IVa), $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$.

2.8.1.- Termólisis del t-butiléster-fosfonio IVa a presión atmosférica y a 210°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL provisto de un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna del sistema se agregan 2,03g (4,44mmol) de bromuro de t-butoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IVa). Sobre el refrigerante hay una salida de gases y su extremo está sumergido en 100mL de una solución de Br_2 al 10% en tetracloruro de carbono contenida en un matraz Erlenmeyer de 250mL para determinar la eliminación de alquenos mediante una bromación. El calentamiento se realiza en un baño de silicona a 210°C durante 2,5h a presión atmosférica. Se obtienen 1,58g (4,42mmol/99,6%) de bromuro de metiltrifenilfosfonio (3a) pf. 227,5-231°C^{16,20} comprobado por espectro de protones.

Por otra parte, la solución de bromo en tetracloruro de carbono no mostró una mayor decoloración y la eliminación del solvente proveniente del matraz colector de gases, deja un residuo de un líquido viscoso donde el espectro de protones muestra múltiples señales que no fueron claramente definidas.

2.8.2.- Estudio de la descomposición del t-butiléster-fosfonio IVa en suspensión con benceno a 80°C.

En un balón de 50mL acoplado con un refrigerante se agregan 0,8g (1,75mmol, pf. 169,3–169,9°C) de bromuro de t-butoxicarbonilmetiltrifenil fosfonio (IVa) y 25mL de benceno. La mezcla heterogénea (suspensión) es calentada a reflujo por 20h. La suspensión es filtrada y las aguas madres evaporadas sin dejar residuo alguno. Se obtienen 0,79g de un sólido, que es secado posteriormente en estufa al vacío y analizado por espectroscopía de protones para indicar un 90,3% de bromuro de t-butoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IVa) y un 9,7% de bromuro de metiltrifenilfosfonio (3a).^{16,20}

2.9.- Pirólisis de cloruro de t-butoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IVb), $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$.

2.9.1.- Estudio de la descomposición térmica de IVb a presión atmosférica y a 165°C.

En un balón cónico de dos bocas de 25mL acoplado con un refrigerante y un termómetro para registrar la temperatura interna, se agrega 2g (4,84mmol) de cloruro de t-butoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IVb). El calentamiento se realiza en un baño de silicona a 165°C por 2,3h a presión atmosférica. Se obtienen 1,55g de un sólido crudo que analizado por espectroscopía de protones

muestra un 94,6% de cloruro de metiltrifenilfosfonio (**3b**)^{20,21,22}, y un 5,4% de cloruro de t-butoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IVb**).

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los α -haloacetatos de alquilo, $X-CH_2-CO_2R$, usados como precursores de las sales de ésteres-fosfonio, se obtienen por esterificación catalizada por ácido de los ácidos α -haloacéticos con los correspondientes alcoholes. Las esterificaciones se realizaron en un simple sistema con calentamiento a reflujo o utilizando una columna Dean-Starck para desplazar los equilibrios destilando azeótropos benceno-agua.

Las sales de éster-fosfonio **I** – **IV**, $Ph_3P^+-CH_2-CO_2RX^-$ ($R=Me, Et, i-Pr, t-Bu$; $X=Br, Cl^-$), se preparan por reacción de trifenilfosfina con el correspondiente éster α -halogenado mediante una sustitución nucleofílica.^{2,3,4,5} Una solución de éster α -halogenado en benceno seco es agregado a la trifenilfosfina disuelta en benceno bajo atmósfera seca. La solución es agitada a temperatura ambiente poco más de 20 horas precipitando la sal con rendimientos que están por sobre el 90%. Los rendimientos pueden ser mejorados mediante un desplazamiento del equilibrio físico, filtrando el producto formado y continuando la reacción con la solución separada.

El tosilato del éster-fosfonio **IIc** se obtiene en forma rápida y eficiente mediante una reacción ácido base entre el ácido p-toluensulfónico y el etoxicarbonilmetilidtrifenilfosforano (**10**), $Ph_3P=CH-CO_2CH_2CH_3$, con 85% de rendimiento.⁵

Para tratar de dilucidar los caminos posteriores a la descomposición térmica de sales de éster-fosfonio es necesario plantear un esquema mecanístico y en función de los resultados espectroscópicos (1H -RMN) caracterizar y cuantificar las especies presentes en el producto crudo de la pirólisis. Lo primero a que se hace referencia es simplemente identificar el producto asignando

desplazamientos e integraciones en el espectro de protones. Lo segundo y con fines cuantitativos es determinar en que porcentaje en moles se encuentran las especies en el crudo. Sabiendo que la integración en el espectro es proporcional a la abundancia de protones de una molécula, es posible comparar distintas integraciones entre distintas moléculas y así determinar los porcentajes relativos molares de cada especie en la muestra. Hay que aclarar que los porcentajes relativos en moles informados reflejan en la mayoría de los casos, no todos, el rendimiento de reacción para un producto determinado.

Lo anterior es importante, debido a que, en base a esto es que se realizan los cálculos tratando de determinar los variados caminos por los cuales los intermediarios darán lugar a la formación de productos.

Las termólisis se realizarán a presión normal o bien a presión reducida, reconociendo que al vacío, especies volátiles como CO_2 , $\text{HBr}_{(g)}$, $\text{HCl}_{(g)}$, CH_3Br o CH_3Cl serán removidos del seno de la descomposición. En todos los casos estudiados, un producto primario de la descomposición térmica de las sales de ésteres-fosfonio será el metiliditridifenilfosforano, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$.²⁶ Esta especie es muy reactiva y podrá actuar como base o bien, como nucleófilo en reacciones de desplazamiento nucleofílico o en reacciones de adición-eliminación. En el estado de fusión ocurren reacciones y los productos estables formados se analizan y caracterizan directamente por ^1H -RMN en los crudos de reacción. Para corroborar el análisis realizado, algunos de los productos obtenidos en la termólisis son preparados por una vía sintética independiente. En base a los resultados obtenidos y un balance de masas, se proponen mecanismos de reacciones que ocurren en el estado de fusión.

Es común para muchas de las experiencias que el producto crudo obtenido de la pirólisis es un sólido pastoso de difícil manejo y debido a esto es de difícil homogenización, lo que se traduce en una muestra no del todo representativa.

Lo anterior explicaría diferencias en masa del crudo y masa estimada a partir del espectro de protones. Para salvar este aspecto es que se realizaron en varios casos repetidas pirólisis, no las suficientes para suprimir este error, pero si para mostrar el proceso de la mejor forma, poniendo en conocimiento las experiencias más representativas.

3.1.- Pirólisis de bromuro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (Ia)

Es necesario explicar el mecanismo planteado para la descomposición de bromuro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio representado en el esquema de la Figura 5.

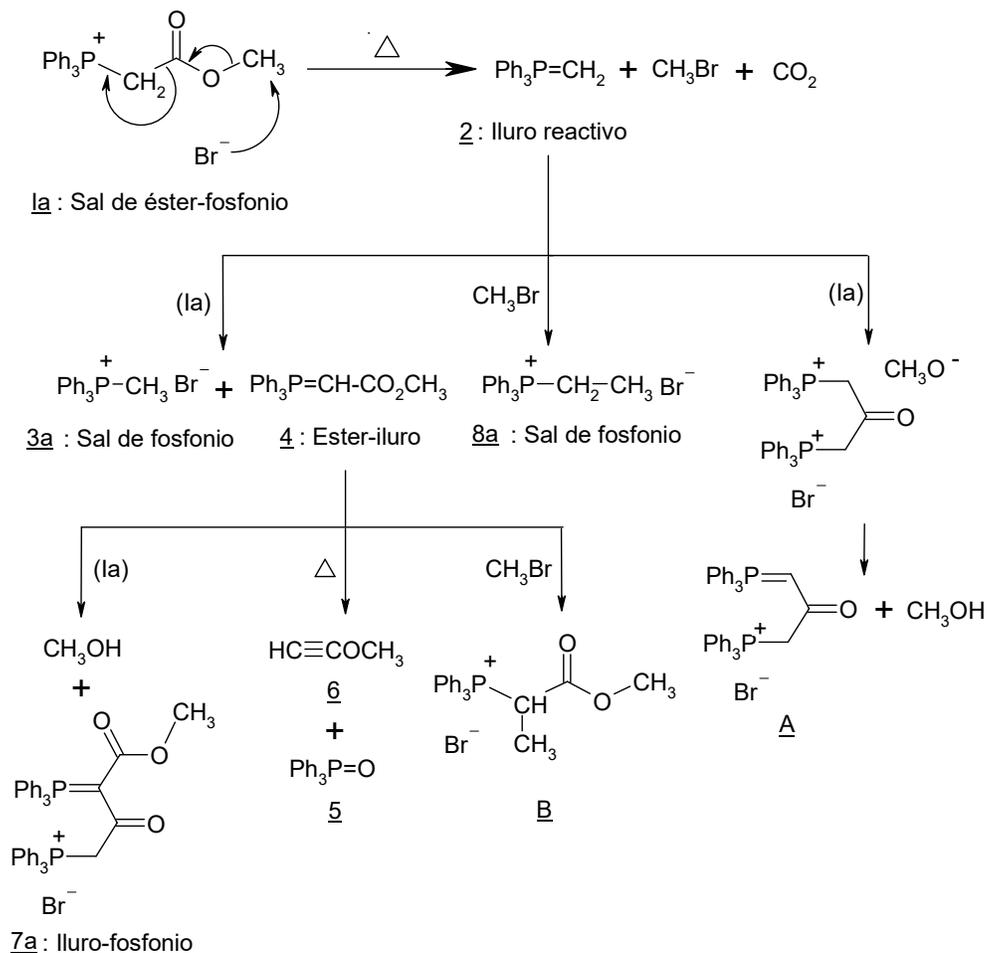


Figura 5

En primera instancia la descomposición progresaría a través de un desplazamiento o sustitución nucleofílica inicial por parte del contraión para dar el bromuro de metilo y un ión carboxilato que dará como producto del reordenamiento dióxido de carbono y metiliditridenilfosforano (2). Las posibilidades inmediatas de reacción de éste último son tres:

- Con bromuro de metilo vía C-alquilación¹⁶ para dar una nueva sal de alquiltrifenilfosfonio, el bromuro de etiltrifenilfosfonio (8a).
- Con el éster-fosfonio 1a a través de una acilación para dar el iluro-fosfonio A.

- Con material de partida **Ia** mediante transilidación^{1b} formando bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**) y éster-iluro **4** que se espera descomponga a altas temperaturas para dar óxido de trifenilfosfina (**5**) y el compuesto acetilénico correspondiente (**6**) (Figura 5a).^{12,13,14} Por otra parte, el iluro-éster **4** podría actuar como especie nucleofílica frente a la sal de éster-fosfonio **Ia** y mediante acilación formar el iluro-fosfonio **7a**, o bien dar lugar a una C-alquilación por reacción con CH₃Br para formar la sal de éster-fosfonio **B**.

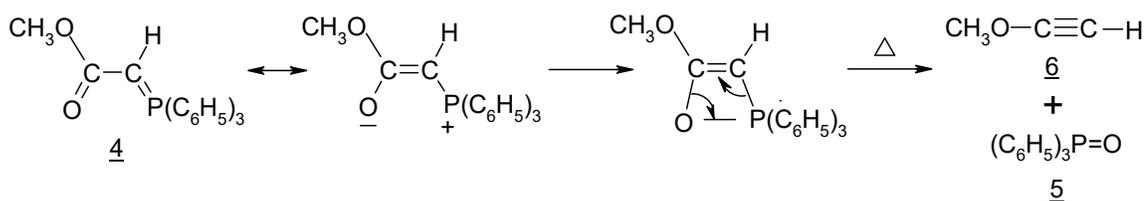


Figura 5a

3.1.1.- Estudio de la termólisis de **Ia** a presión atmosférica y a 140°C.

Bajo estas condiciones el rendimiento para dar bromuro de metiltrifenil fosfonio (**3a**) y bromuro de etiltrifenilfosfonio (**8a**) corresponden a las cantidades porcentuales relativas en la muestra, es decir, 48,2% y 28,1% respectivamente, y la suma de estas corresponde al rendimiento de la descomposición de la sal de éster-fosfonio **Ia**, 76,3%. La sal de etilfosfonio **8a** se identifica por espectroscopía ¹H-RMN comparando su espectro con un estándar comercial de Ph₃P⁺-CH₂CH₃Br.

En la muestra no se reconoce la presencia del iluro-fosfonio **7a** como producto de la reacción del compuesto **4** con la sal de éster-fosfonio **Ia**.

Como se observa en la Figura 6, existe una inconsistencia en los resultados que hacen dudar del mecanismo propuesto. La sal de fosfonio **3a** debe ser, según lo propuesto, producto de la reacción de transilidación entre el iluro reactivo **2** y sal de éster-fosfonio **1a**, por ende, la cantidad de óxido de trifenilfosfina (**5**) producto de la descomposición del éster-iluro **4** debe encontrarse en la misma proporción que la sal de fosfonio **3a**, cosa que no ocurre. Una respuesta a lo anterior puede ser que el éster-iluro **4** no descompone completamente, por lo que la presencia del óxido de trifenilfosfina es menor en relación a la sal de fosfonio **3a**, sin embargo, no se detecta por espectroscopía la presencia del éster-iluro **4**.

Sumado a lo anterior, la masa de crudo es 1,3g y según el esquema de la Figura 6, la masa está por encima y debiese ser 1,6g.

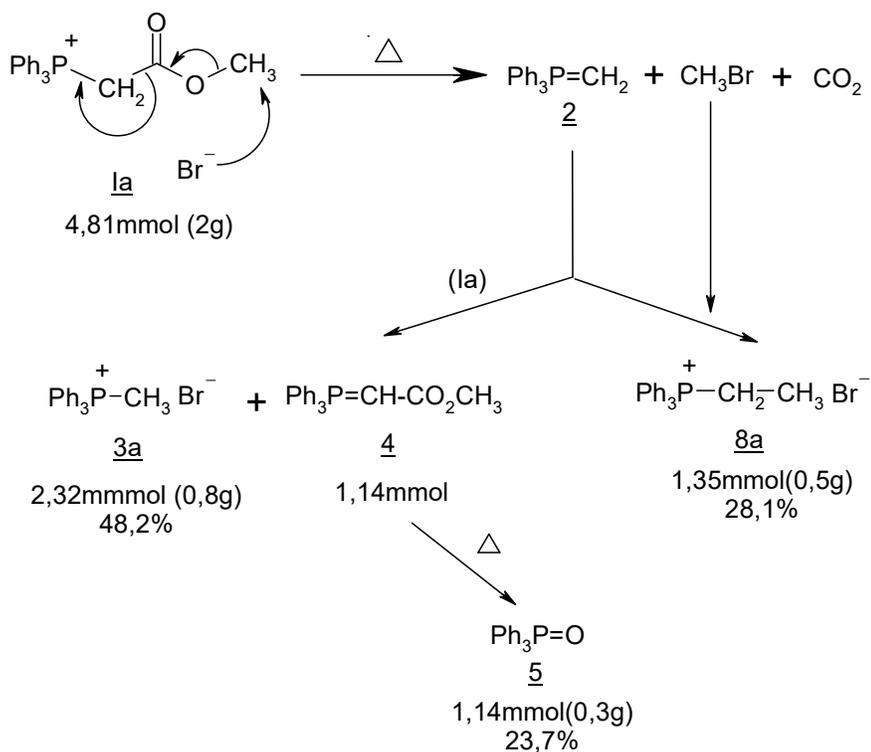


Figura 6

3.1.2.- Estudio de la termólisis de Ia a presión atmosférica y a 160°C.

Bajo estas condiciones el rendimiento para dar bromuro de metiltrifenil fosfonio (3a) y bromuro de etiltrifenilfosfonio (8a) corresponden a las cantidades porcentuales relativas molares en la muestra, es decir, 43,9% y 43,6% respectivamente, y la suma de estas corresponde al rendimiento de la descomposición 87,5%, producto de un mayor tiempo de termólisis y un aumento en la temperatura del sistema.

En la muestra no se evidencia iluro-fosfonio 7a como producto de la reacción del compuesto 4 con la sal de éster-fosfonio la.

Nuevamente se repite el exceso de la sal 3a en comparación con el óxido de trifenilfosfina (5), esta vez un poco más de tres veces la cantidad. Según lo planteado la masa debiese ser 1,75g, sin embargo la masa del crudo de la pirolisis es 1,85g (ver Figura 7).

Si bien el bromuro de metilo es una especie volátil, a mayores temperaturas (20°C más que en la experiencia anterior) se esperaría una mayor remoción de éste del sistema, sin embargo existe un aumento de 15,5% en el rendimiento para dar el compuesto 8a, dejando en evidencia una mayor efectividad de la reacción entre el iluro reactivo 2 y bromuro de metilo bajo estas condiciones, y un menor rendimiento en el caso de formación de la sal 3a.

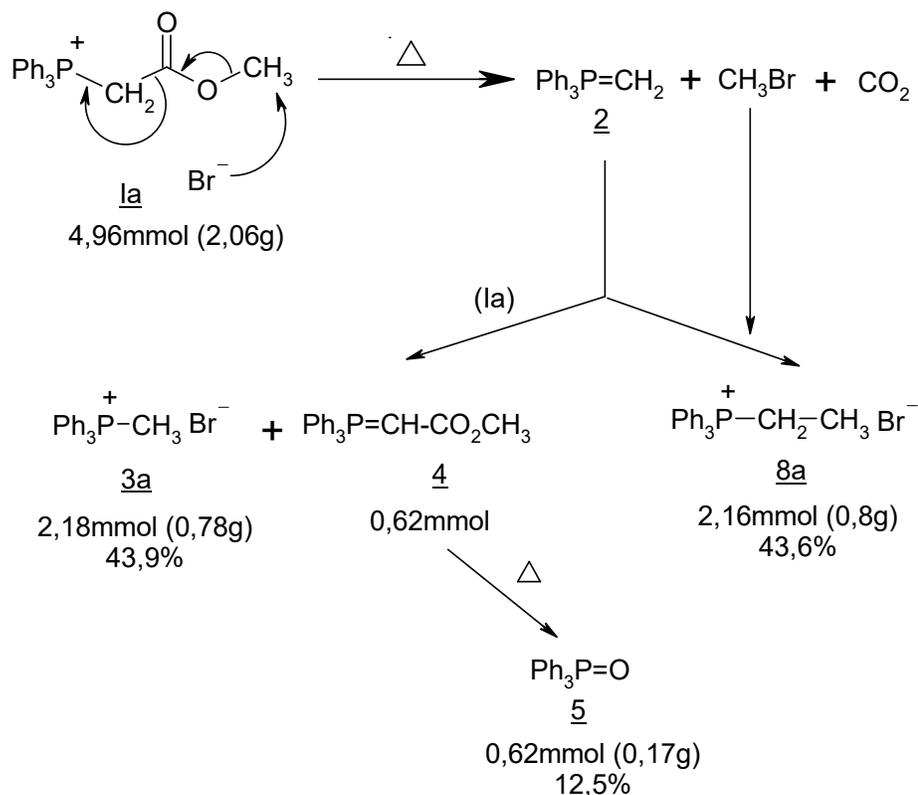


Figura 7

3.1.3.- Estudio de la termólisis de **1a** a presión reducida (10mmHg) y a 134°C.

Bajo estas condiciones el rendimiento para dar bromuro de metiltrifenil fosfonio (**3a**) y bromuro de etiltrifenilfosfonio (**8a**) corresponden a las cantidades porcentuales relativas molares en la muestra, es decir, 51,6% y 8,3% respectivamente, y la suma de estas corresponde al rendimiento de la descomposición 59,9%. Este resultado indicaría una cercanía a un mecanismo tipo 2:1, en que un equivalente de sal de éster-fosfonio descompone y un

equivalente transilida con el iluro reactivo **2**, sin embargo, existe una variación cercana al 11%.

La remoción de especies volátiles en condiciones de vacío es tal que la formación de sal de fosfonio **8a** disminuye considerablemente bajo 10%. Si la remoción de bromuro de metilo hubiese sido completa, la cantidad de sal de fosfonio **3a** y óxido de trifenilfosfina (**5**) sería equimolar, dando solidez al mecanismo propuesto. Ahora bien, la cantidad de óxido **5** aumentó de forma considerable alcanzando una relación 1:1,28 con la sal de fosfonio **3a**, lo cual no descarta el mecanismo tipo 2:1 completamente.

Según lo planteado la masa debiese ser 1,58g, sin embargo la masa del crudo de la pirolisis es 1,68g (ver Figura 8).

En la muestra no se pesquiza iluro-fosfonio **7a** como producto de la reacción del compuesto **4** con la sal de éster-fosfonio **1a**.

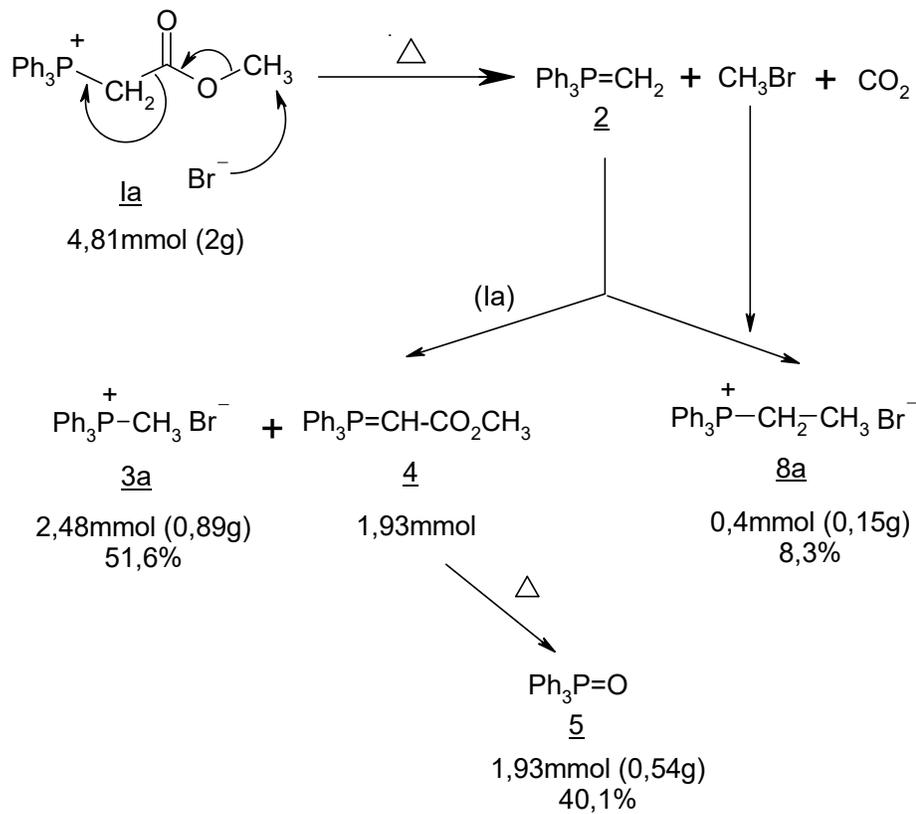


Figura 8

3.1.4.- Estudio de la termólisis de Ia a presión reducida (10mmHg) y a 163°C.

Bajo estas condiciones el rendimiento para dar bromuro de metiltrifenil fosfonio (3a) y bromuro de etiltrifenilfosfonio (8a) corresponden a las cantidades porcentuales relativas molares en la muestra, es decir, 44,7% y 15,8% respectivamente, y la suma de estas corresponde al rendimiento de la descomposición 60,5%. Este resultado indicaría nuevamente una cercanía a un mecanismo de tipo 2:1, en que un equivalente de sal de éster-fosfonio descompone y un equivalente transilida con el iluro reactivo 2, comparable con la desviación cercana al 5% del caso anterior.

Como es recurrente la cantidad de óxido de trifenilfosfina (5) es menor a la de sal de fosfonio 3a con una relación 1:1,13.

Según lo planteado la masa debiese ser 2,36g, concordando con la masa de crudo proveniente directamente de la pirólisis (ver Figura 9).

En la muestra no se pesquiza iluro-fosfonio 7a como producto de la reacción del compuesto 4 con la sal de éster-fosfonio la.

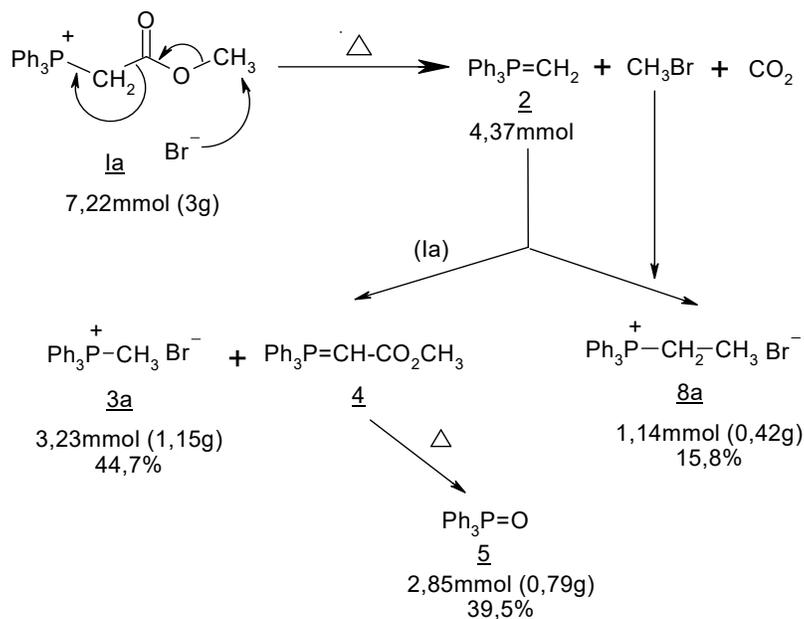


Figura 9

3.1.5.- Estudio de la descomposición térmica del éster-fosfonio **1a** en solución de cloroformo.

A 61°C se descompone un 38,6% de la sal de éster-fosfonio **1a**, de los cuales participa en la transilidación un 28,8% y queda sin descomponer ni reaccionar un 47,7%. La cantidad de sal de metilfosfonio **3a** es poco más del doble que la cantidad de óxido de trifenilfosfina (**5**).

En solución clorofórmica el rendimiento para dar sal de etilfosfonio **8a** es tan bajo (9,83%) como en las pirólisis realizadas a presión reducida, por lo que de alguna forma el bromuro de metilo está escapando del sistema antes de ser atacado vía C-alkilación por el iluro reactivo **2**.

La explicación a esto posiblemente se encuentra en el tiempo de permanencia o retención del bromuro de metilo en distintas fases, siendo mayor en el caso de pirólisis donde el medio es la masa fundida de alta viscosidad y menor en

solución. A pesar de ser una fase muy viscosa el sólido fundido, es posible remover especies volátiles del medio como quedó demostrado en experiencias realizadas a presión reducida.

La masa esperada de crudo de termólisis es 2,69g, sin embargo la masa real del crudo obtenido corresponde a 2,71g, lo que es bastante cercano (ver Figura 10).

El rendimiento de los productos obtenidos de la descomposición térmica en solución (CHCl_3) son más bajos que aquellos obtenidos comparativamente en el estado de fusión, puesto que las temperaturas empleadas son mucho más bajas.

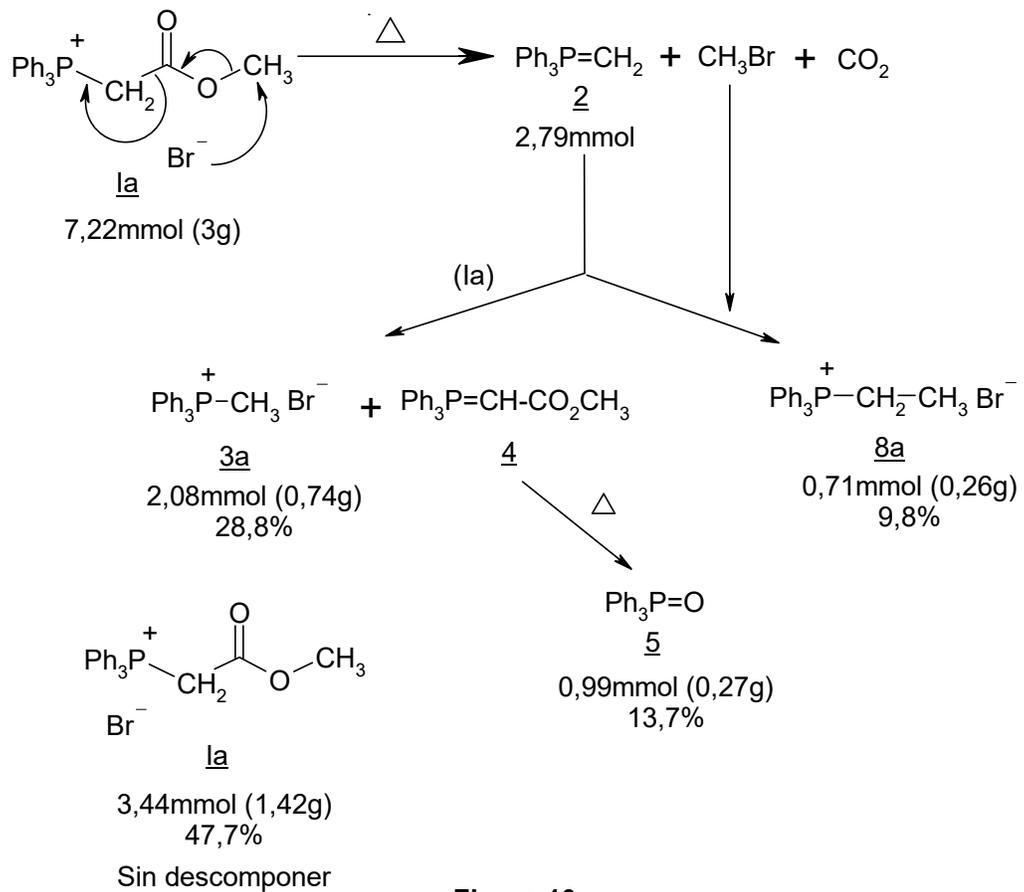


Figura 10

3.1.6.- Estudio de la termólisis del bromuro del metiléster-fosfonio 1a en presencia de metoxycarbonilmetilidientrifetilfosforano (4) a presión atmosférica y a 140°C.

Con esta experiencia se evalúa la posibilidad de obtener el iluro-fosfonio 7a por reacción directa del éster-iluro 4 con la sal de éster-fosfonio 1a (Figura 11) en condiciones de pirólisis.

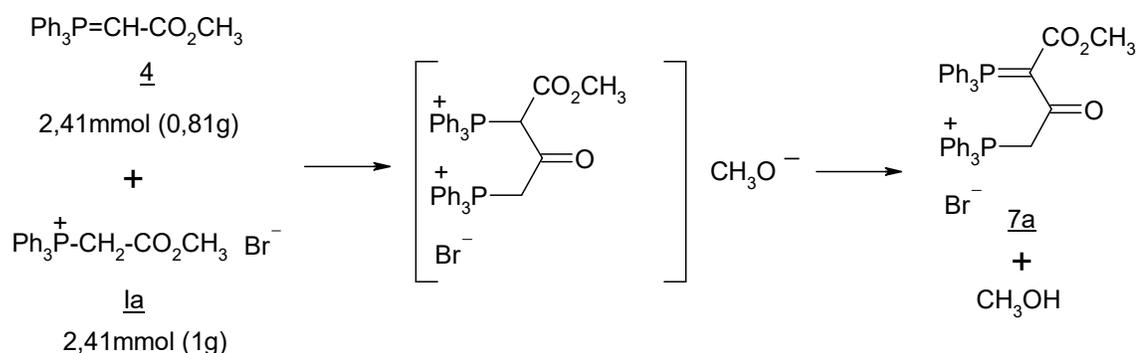


Figura 11

Un estudio analítico del producto crudo no permite evidenciar la presencia del iluro-fosfonio 7a por lo cual el crudo se recrystaliza.

Mediante ^1H -RMN, en la recrystalización del crudo de reacción sólo se evidencia el bromuro de metiltrifenilfosfonio (3a) en un 70,0% y bromuro de etiltrifenilfosfonio (8a) en un 30,0%. Puesto que 1g de sal de fosfonio 1a genera 0,87g de producto crudo, se estima un mecanismo similar al estudiado en 3.1.5., para la formación de 3a y 8a.

Especies como éster-iluro **4** y óxido de trifenilfosfina (**5**), producto de la propia descomposición térmica de **4**, no recristalizan en esta mezcla cloroformo/acetato de etilo 1:1, por lo que deben estar presentes en las aguas madres no estudiadas.

3.1.7.- Estudio de termólisis del bromuro de metoxicarbonilmetiltrifenil fosfonio (1a**) en presencia de cloruro de benzoilo a presión atmosférica y a 160°C.**

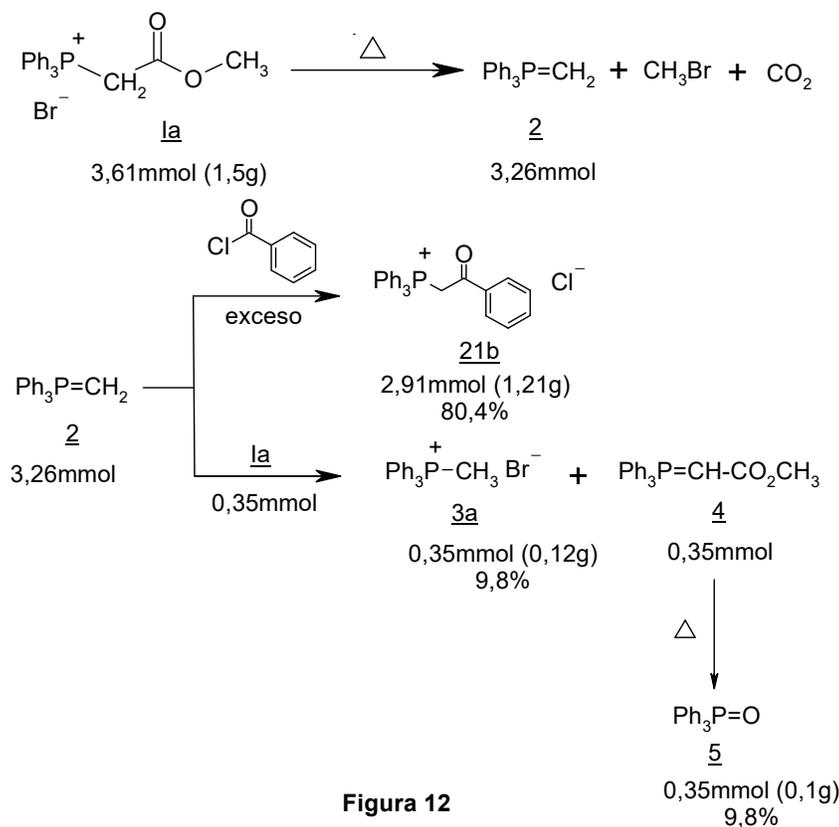
Dada la alta reactividad del metilidentrifenilfosforano (**2**) y la buena electrofilia del cloruro de ácido se explica el buen rendimiento, estimado en 80,6% para el cloruro de fenaciltrifenilfosfonio (**21b**) obtenido para esta reacción en el estado de fusión. Descartando las cantidades trazas de productos en el líquido filtrado y considerando que el óxido **5** corresponde al equivalente en moles de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**), la cantidad relativa del cloruro de fenaciltrifenilfosfonio (**21b**) correspondería en masa a 1,21g (2,91mmol) como se observa en la Figura 12.

Como se puede apreciar parte de la sal **1a** da origen al iluro reactivo **2** que formará posteriormente cloruro de fenaciltrifenilfosfonio (**21b**), producto estable, y bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**) producto de la transilidación con **1a**. Para confirmar la formación del fenacil-fosfonio **21b**, esta sal se sintetiza por otra vía independiente, a través de la reacción de trifenilfosfina con bromuro de fenacilo (Br-CH₂-CO-Ph). El fenacil-fosfonio **21a** pudo usarse entonces como estándar para el análisis espectroscópico.

Está demás decir que no se observa en el crudo ni en el líquido filtrado la presencia de bromuro de etiltrifenilfosfonio (**8a**), hecho indicativo que el bromuro

de metilo no reacciona con el iluro 2 y posiblemente se pierde a la temperatura de termólisis.

Los valores de porcentajes molares relativos en mezcla informados en la sección *materiales y métodos* difieren de los presentados en la Figura 12, ya que los últimos consideran la presencia de óxido de trifenilfosfina.



3.1.8.- Estudio de la termólisis del metiléster-fosfonio 1a en presencia de bromuro de bencilo a presión atmosférica y a 134°C.

En el estado de fusión se forma una nueva sal de fosfonio, el bromuro de bencilmetiltrifenilfosfonio (**22**) con un rendimiento de 51,3% presente en la muestra y equivalente a 1,1g (2,47mmol).

La formación de ésta sal (Figura 13) se explica como un desplazamiento nucleofílico del iluro **2** sobre el carbono bencílico. En adición se evidencia la formación de un 29,0% del metilfosfonio **3a** y un 19,7% de óxido de trifenilfosfina **5**.

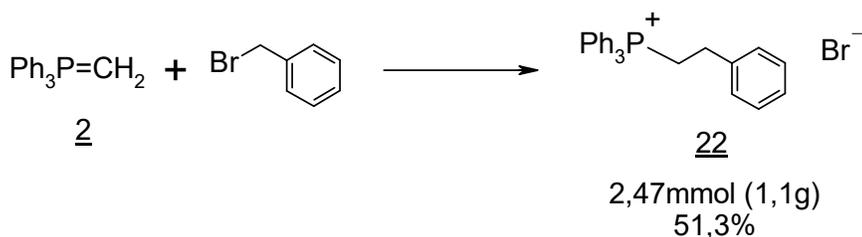


Figura 13

No hay que descartar que el porcentaje de óxido (**5**) en la muestra sólida pueda verse disminuido debido a pérdidas por solubilidad en el exceso del bromuro de bencilo usado, no así como otras especies que presentan un carácter salino.

Uno de los productos esperados era el bromuro de etiltrifenilfosfonio (**8a**), pero no se detectó su presencia probablemente dejando en vista la preferencia del iluro reactivo (**2**) formado por reaccionar con el bromuro de bencilo preferentemente así como también con la sal **1a** y no con el bromuro de metilo proveniente de la descomposición térmica. Se explican estos resultados al considerar la mayor estabilidad y menor volatilidad del bromuro de bencilo en relación al bromuro de metilo en el estado de fusión.

3.2.- Pirólisis de Cloruro de Metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (Ib)

3.2.1.- Estudio de la pirólisis de cloruro de metoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (Ib) a presión atmosférica y a 150°C.

En esta experiencia se encuentra una relación muy próxima entre la sal de fosfonio 3b formada (49,5%) y óxido de trifenilfosfina (5) generado (50,5%), lo que no descarta que el mecanismo tipo 2:1 propuesto sea válido y las discrepancias anteriores sean producto de una deficiente homogenización producto de la consistencia de la muestra. Este caso también considera un mecanismo donde un equivalente de sal de éster-fosfonio Ib descompone para formar el iluro reactivo 2 y un segundo equivalente de Ib transilida con el iluro 2.

A su vez, en una cantidad proporcional al metilfosfonio formado, el éster-iluro 4 origina el óxido de trifenilfosfina.

La masa del crudo formado en la descomposición térmica es 1,23g, sin embargo, en teoría se esperaba una masa de 1,2g, lo que es bastante aceptable (ver Figura 14).

En la descomposición se estima la formación de cloruro de metilo que sería estable frente al iluro reactivo 2, o bien muy volátil en el medio de reacción. El iluro reactivo 2 preferirá interactuar con un nuevo equivalente de sal de fosfonio Ib a través de una reacción ácido-base o transilidación para generar la sal de fosfonio 3b y el éster-iluro 4, precursor del óxido de trifenilfosfina.

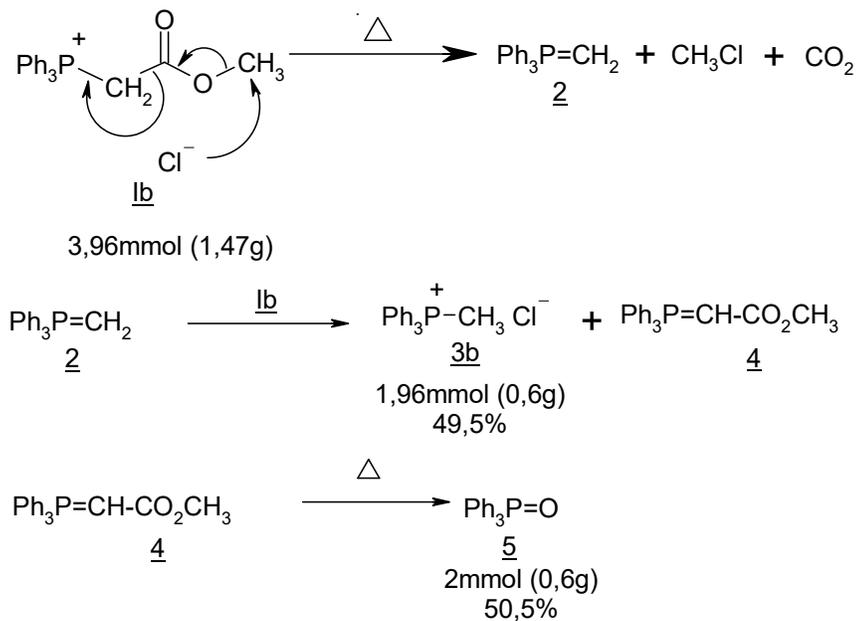


Figura 14

3.3.- Pirólisis de bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIa).

3.3.1.- Estudio a presión atmosférica y a 152°C.

Bajo condiciones de presión atmosférica y 152°C el alcance de la descomposición de la sal de éster-fosfonio IIa es 72,8%, valor que corresponde a la cantidad de bromuro de metiltrifenilfosfonio 3a presente en la muestra.

Como se observa en la Figura 15 la reacción favorecida es entre el iluro reactivo 2 y el ácido liberado. En segundo plano, y con un rendimiento del 27,18% se encuentra la reacción de transilidación.

La masa de crudo es 2,4g y la masa esperada según cálculos a partir de datos espectroscópicos debiese ser de 2,35g, entonces existe una diferencia de 0,05g en la masa.

En esta experiencia se logra aislar el óxido de trifenilfosfina (**5**), con lo cual damos solidez al mecanismo propuesto y a la presunción de que ésteres-iluros tipo $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$ descomponen a altas temperaturas en el estado de fusión para dar óxido de trifenilfosfina y el acetileno correspondiente. En adición, se logra atrapar el CO_2 liberado precipitándolo en forma de carbonato de bario, no cuantificado.

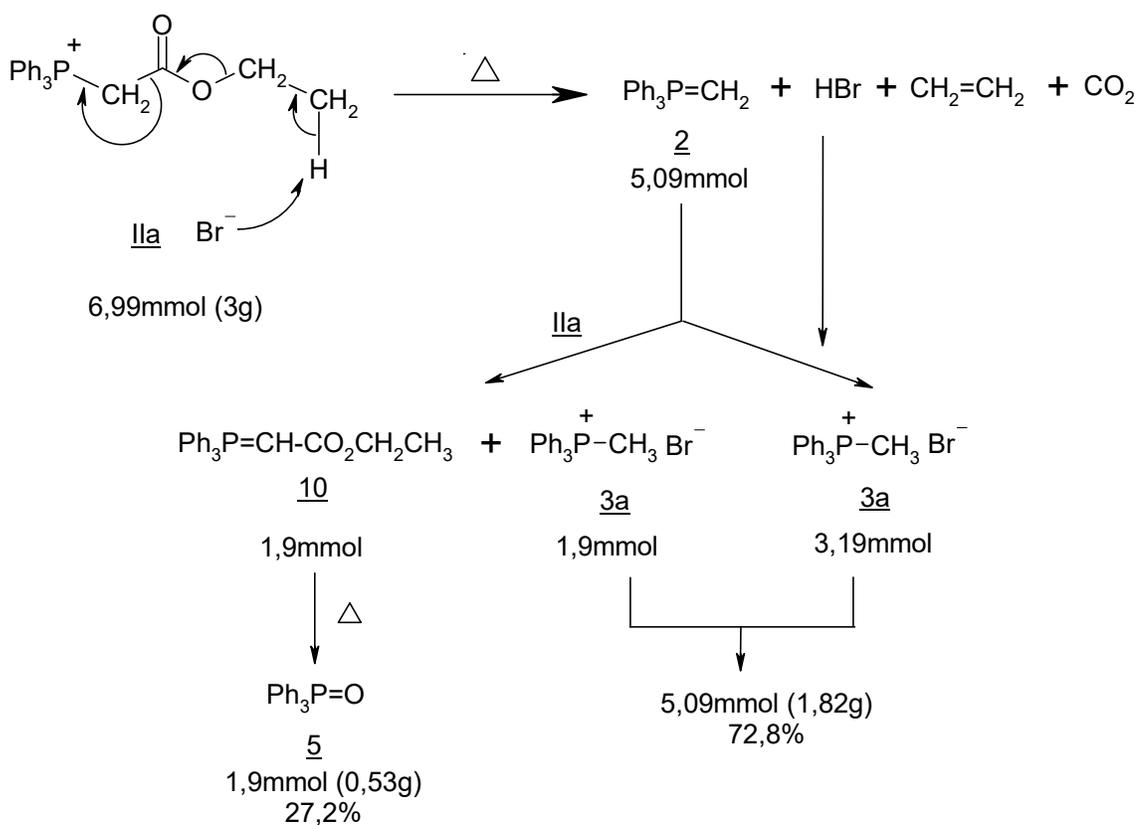


Figura 15

3.3.2.- Estudio de la pirólisis del etiléster-fosfonio IIa a presión atmosférica y a 160°C.

Al realizar la pirólisis a un poco más de 8°C que el caso anterior, el camino que toma la descomposición tiende a ser un mecanismo tipo 2:1, es decir, dos equivalentes del etil éster-fosfonio IIa se requieren para producir un equivalente de la sal metilfosfonio 3a.

Esto se refleja en que el producto crudo está formado casi en igual proporción de la sal de fosfonio 3a y del óxido 5 el cual proviene de la descomposición del compuesto 10. Hay que destacar la menor cantidad de ácido bromhídrico que reacciona con el iluro 2, posiblemente dando cuenta que a mayores temperaturas la remoción de especies volátiles tales como el ácido bromhídrico es mucho mayor, llevando a un aumento en rendimiento de la reacción de especies menos volátiles en la transilidación. Efectivamente, durante la termólisis se evidencia el escape de vapores ácidos (HBr).

El progreso de la reacción para dar bromuro de metiltrifenilfosfonio 3a es de un 52,2%, evidenciando también la formación de un 47,8% de óxido de trifenilfosfina (5).

La masa de crudo es 1,52g y la masa esperada según cálculos a partir de datos espectroscópicos debiese ser de 1,49g, lo cual se estima aceptable (ver Figura 16).

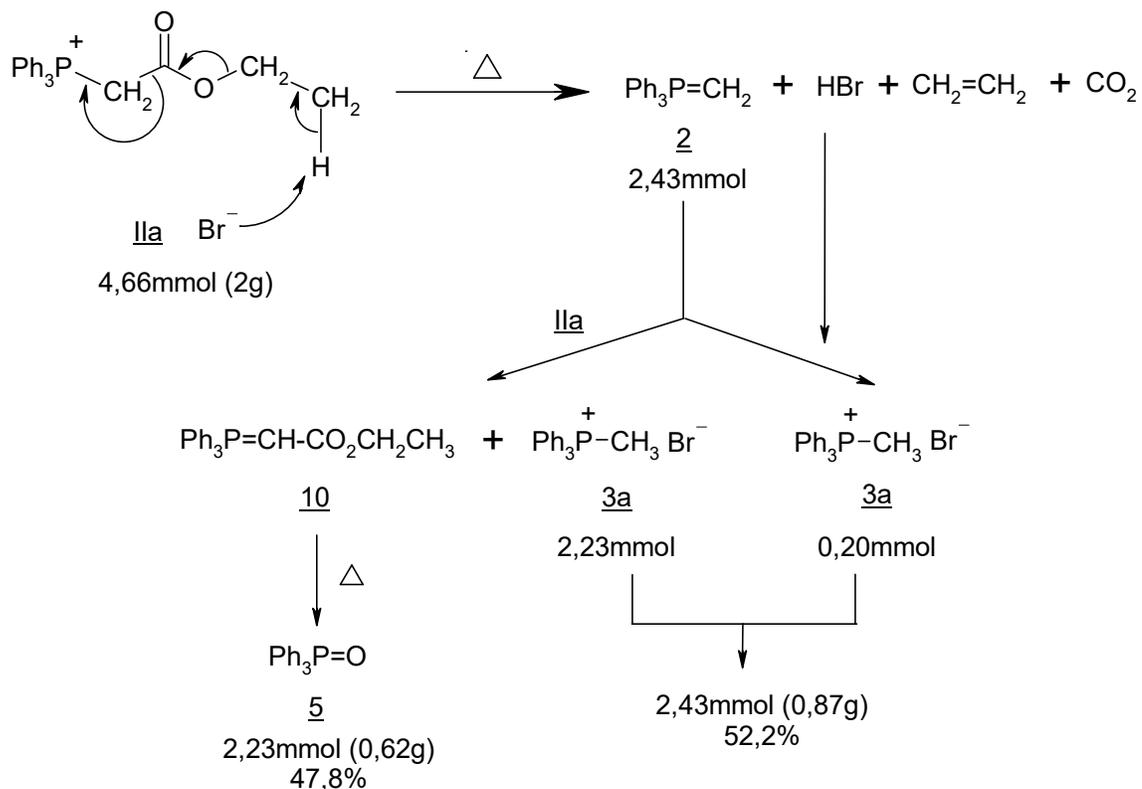


Figura 16

3.3.3.- Estudio de la pirólisis de etiléster-fosfonio IIa a presión reducida (10mmHg) y a 135°C.

La masa obtenida del crudo de termólisis es 2,7g, sin embargo la masa estimada según estudio espectroscópico del crudo es 2,75g.

Bajo estas condiciones la descomposición procede en un 54,8% y por primera vez se observa la presencia del iluro-fosfonio 12a producto de la reacción de acilación entre los compuestos 10 y IIa con un rendimiento de 15,5%.

En condiciones de presión reducida la remoción de especies volátiles como el ácido bromhídrico se refleja en una menor formación de bromuro de metiltrifenilfosfonio a partir de una reacción ácido base con iluro **2**. Esto también da cabida a una mayor formación de éster-iluro **10** (transilidación), aumentando la posibilidad de obtener el compuesto **12a**, como se observa en la Figura 17.

El camino del metilidentrifenilfosforano para formar la sal metilfosfonio **3a** es el siguiente:

- 21,9% reaccionaría con HBr, lo cual es interpretado como el porcentaje de reacción del mismo ácido.
- 78,1% transilida con sal de éster-fosfonio **IIa** inicial.

Con respecto al destino del etoxicarbonilmetilidentrifenilfosforano (**10**) se desglosa lo siguiente:

- 36,1% reacciona con sal de éster-fosfonio **IIa** para dar el iluro-fosfonio **12a**.
- 63,9% descompone para dar óxido de trifenilfosfina (**5**).

Los rendimientos globales de **12a** y **5** son 15,5% y 27,3% respectivamente.

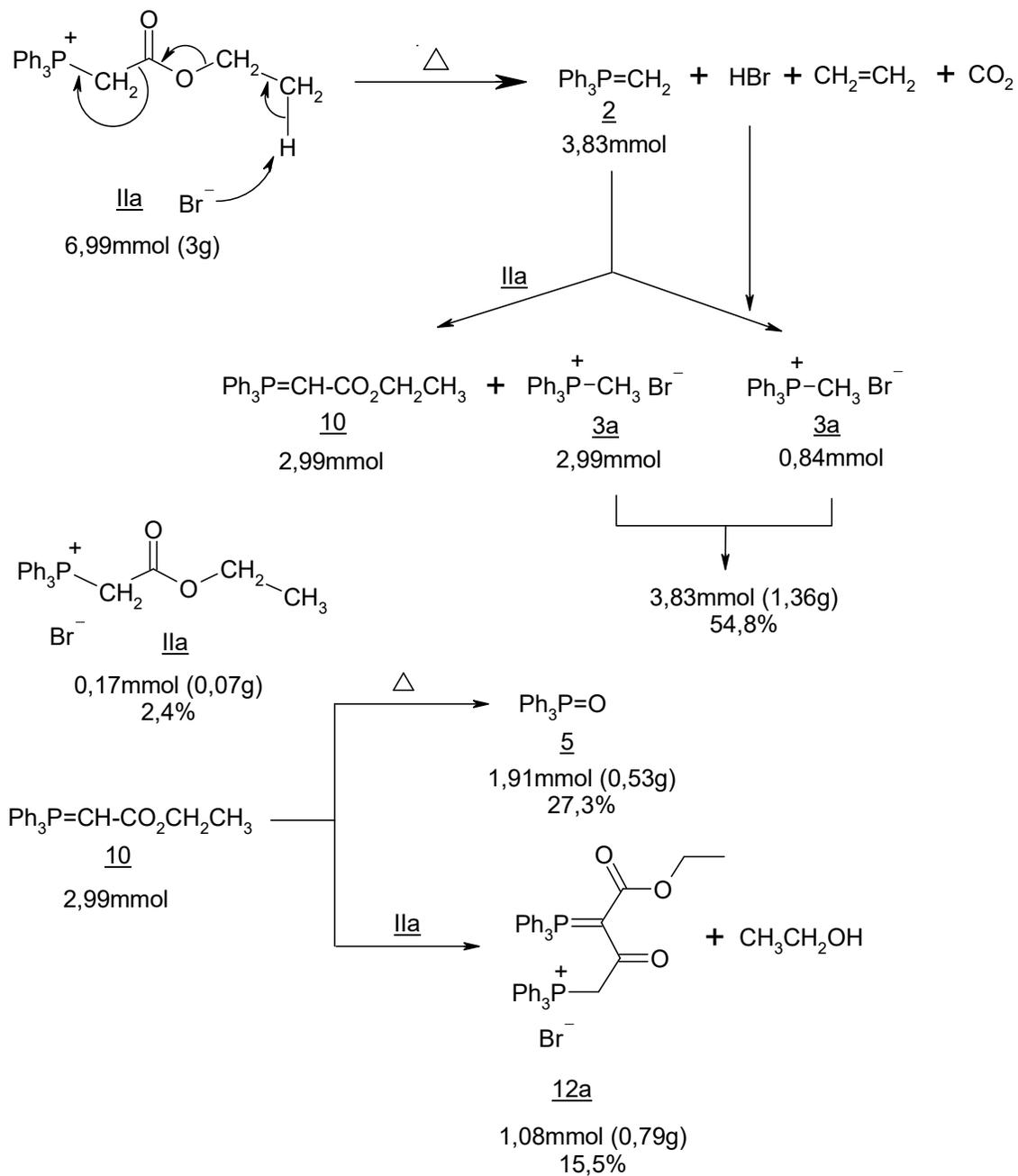


Figura 17

3.3.4.- Estudio de la pirólisis del etiléster-fosfonio IIa a presión reducida (10mmHg) y a 160°C.

Los resultados espectroscópicos del crudo de la pirólisis (Figura 18) muestran que la descomposición se encuadra en un mecanismo tipo 2:1 con la formación del compuesto metilfosfonio 3a con un 42,5%, donde un equivalente de sal IIa se descompone para generar el iluro 2 y un segundo equivalente transilida. La relación porcentual del óxido de trifenilfosfina es de un 57,5%. Sin embargo, por un simple balance estequiométrico, es imposible que la cantidad de metiltrifenilfosfonio (3a) pueda ser menor que el óxido 5, debido a que la formación del compuesto 3a está restringida a la transilidación con éster-iluro 10 que es el generador de óxido 5. Ahora bien, esto no descarta por completo el mecanismo propuesto, ya que si el 50% de sal de éster-fosfonio IIa descompone y el otro 50% transilida, la masa del crudo debiese ser 1,47g como se calcula en la Figura 19, concordando completamente con la masa del crudo obtenido en esta experiencia, y la desviación de los datos sería atribuible a la dificultosa homogenización de la muestra estudiada por su condición pastosa.

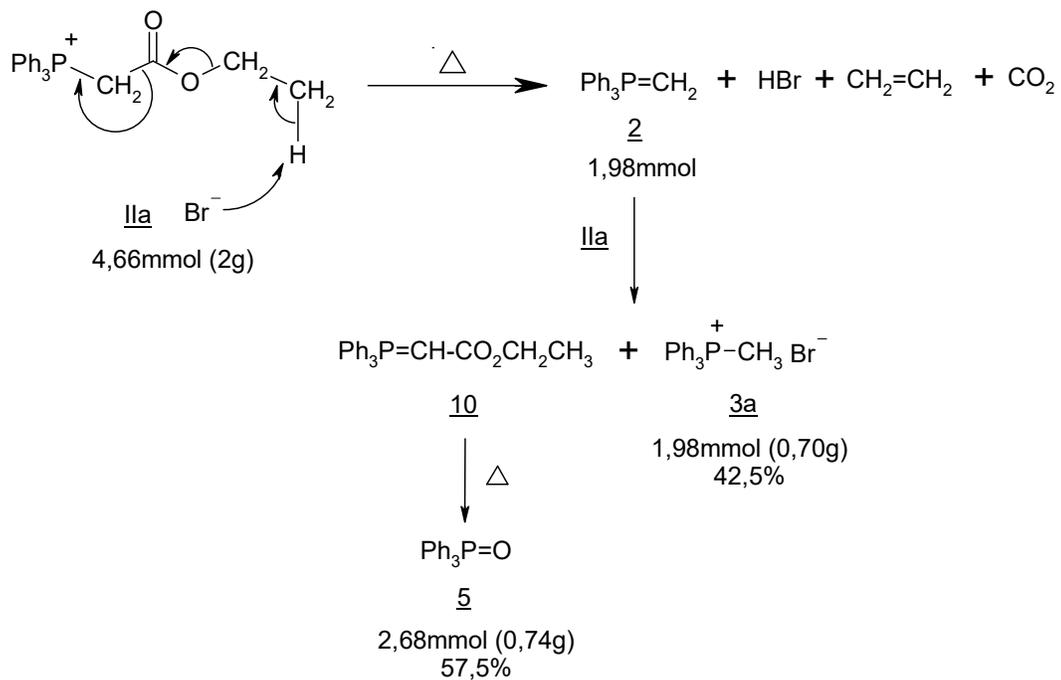


Figura 18

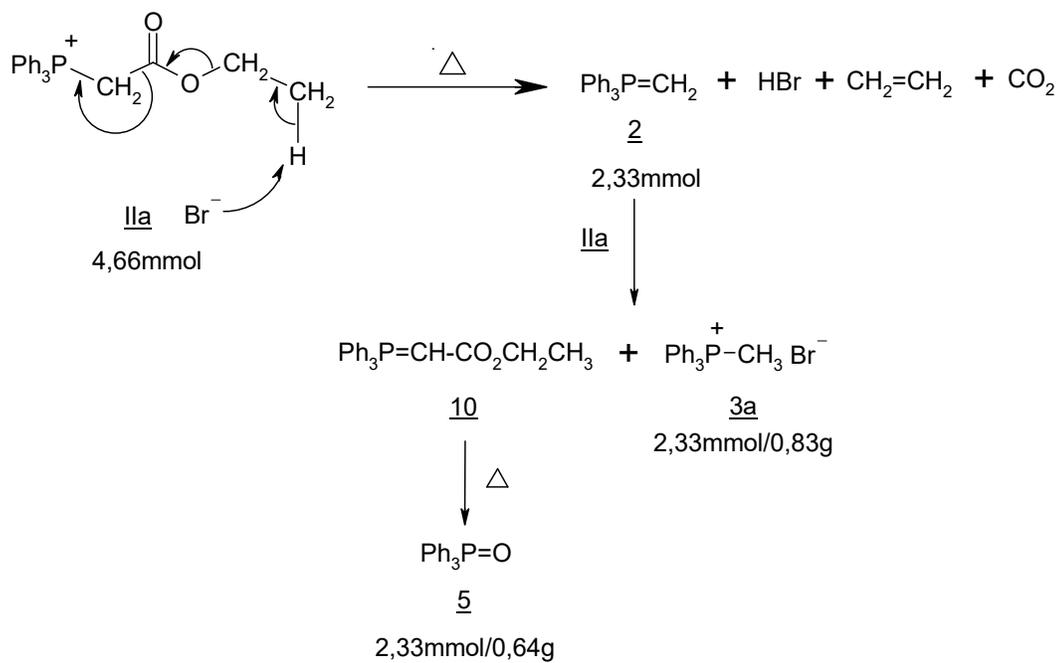


Figura 19

3.3.5.- Estudio de la termólisis del etiléster-fosfonio **IIa** en presencia de p-metoxibenzaldehído a presión atmosférica y a 148°C.

Existen evidencias¹⁰ que en solución los intermediarios formados en la descomposición térmica de sales de ésteres-fosfonio son capaces de reaccionar con aldehídos mediante la reacción de Wittig. En este caso, son dos los iluros de fósforo que pueden reaccionar, el metilidientrifenílfosforano (**2**) y el etoxicarbonilmetilidientrifenílfosforano (**10**) como se representa en el esquema de la Figura 20.

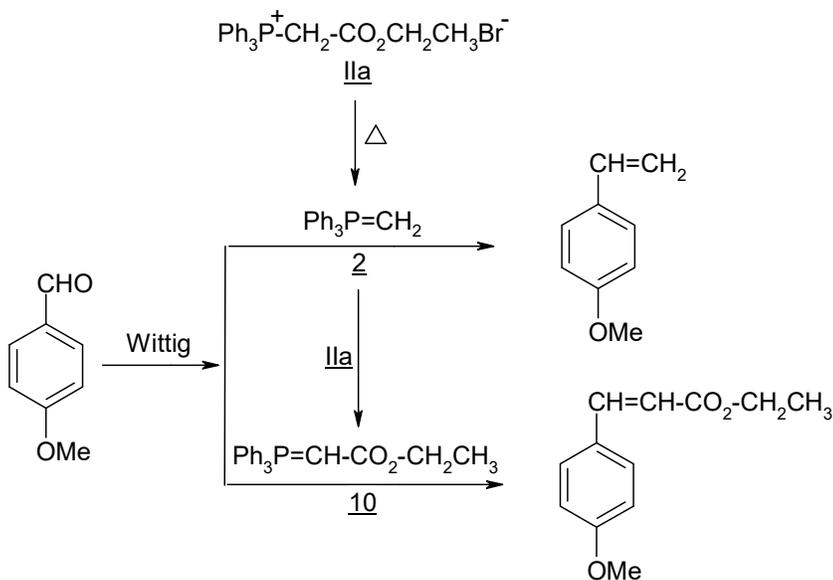


Figura 20

La termólisis se lleva a cabo en una relación 1:1 entre la sal de éster-fosfonio **IIa** con p-metoxibenzaldehído. Debido a la alta reactividad del compuesto

$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ (**2**) era de esperar que el alqueno formado por éste sea más abundante que el alqueno formado por el compuesto **10** que es de reactividad nucleofílica considerablemente menor. Los resultados muestran la recuperación cuantitativa del p-metoxibenzaldehido evidenciando que no ocurre reacción entre el aldehido poco reactivo y cualquier especie intermediaria, lo que deja como motivo de estudio solamente la descomposición de la sal. En la reacción se aísla solamente bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**, 4,61g, 56,1%), no descartando la presencia de pequeñas cantidades de óxido (**5**) posiblemente eliminados con el lavado bencénico.

Los resultados se pueden explicar debido a que el aldehido usado es de baja reactividad por presentar un grupo metoxi donador de electrones en posición *para* lo cual disminuye, por resonancia, el carácter electrofílico del carbono carbonílico del aldehido. Como consecuencia, se trabajó con un aldehido de mayor reactividad como lo es el p-nitrobenzaldehido.

Lo anterior debe complementarse diciendo que a presión atmosférica la reacción favorecida es la que ocurre entre el HBr liberado de la reacción y el iluro reactivo **2** para dar el bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**). Esta reacción predomina sobre la reacción de transilidación entre el iluro reactivo **2** con la sal de éster-fosfonio inicial **IIa**, y también sobre la reacción de este mismo éster-fosfonio **IIa** con su propio éster-iluro **10** que lleva al iluro-fosfonio **12a**.

3.3.6.- Estudio de la termólisis del etiléster-fosfonio **IIa en presencia de p-nitrobenzaldehido a presión atmosférica y a 142°C.**

Con el propósito de atrapar a los intermediarios iluros nucleofílicos **2** y/o **10** se realiza la pirólisis del bromuro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IIa**) en

presencia de p-nitrobenzaldehido en relación 1:1, se espera así, que ocurra una reacción tipo Wittig entre el aldehido y el iluro **2** o el éster-iluro **10** (ver Figura 21).

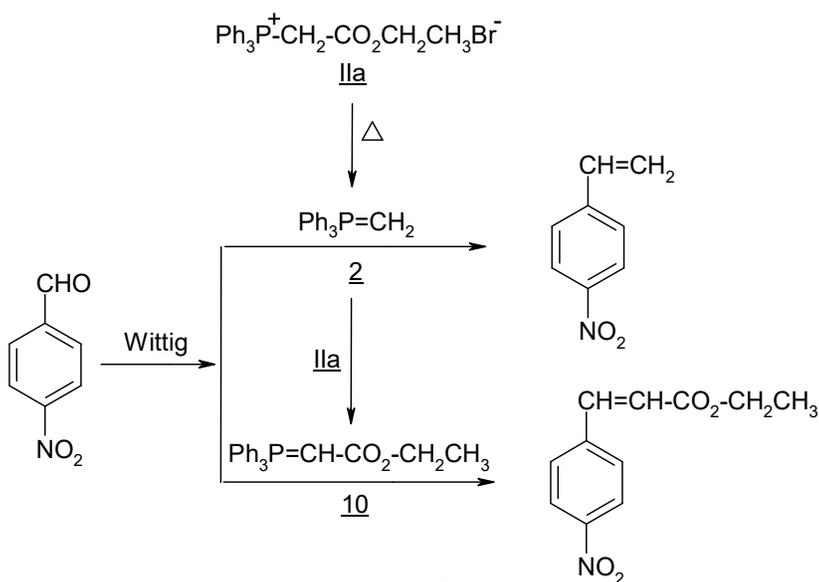


Figura 21

La termólisis realizada en estas condiciones permite obtener p-nitrocinnamato de etilo (**23**) con un rendimiento de 14,4%, y el rendimiento de la descomposición es 50,9% (ver Figura 22). Este mecanismo propuesto es soportado ya que la masa estimada según el esquema de la figura es de 2,25g, sumado a la masa de aldehido sin reaccionar 0,75g (4,98mmol) da como resultado 3g estimados y la masa real del producto crudo de la pirólisis es 2,97g. La correlación del producto en mezcla es: p-nitrocinnamato de etilo 8,7%, sal de metilfosfonio **3a** 30,9%, sal de fosfonio **IIa** recuperada 16,0%, p-nitrobenzaldehido recuperado 30,6% y óxido de trifenilfosfina (**5**) 13,8%.

La estructura del p-nitrocinnamato de etilo es corroborada por comparación de espectros $^1\text{H-RMN}$ con un estándar comercial.

Siendo el metilidenfosforano **2** más reactivo que el iluro-éster **10**, en una reacción tipo Wittig al no obtener el p-nitroestireno (Figura 21) indica que las reacciones ácido-base de **2** con HBr o con sal de fosfonio **IIa** son más rápidas que la reacción de Wittig.

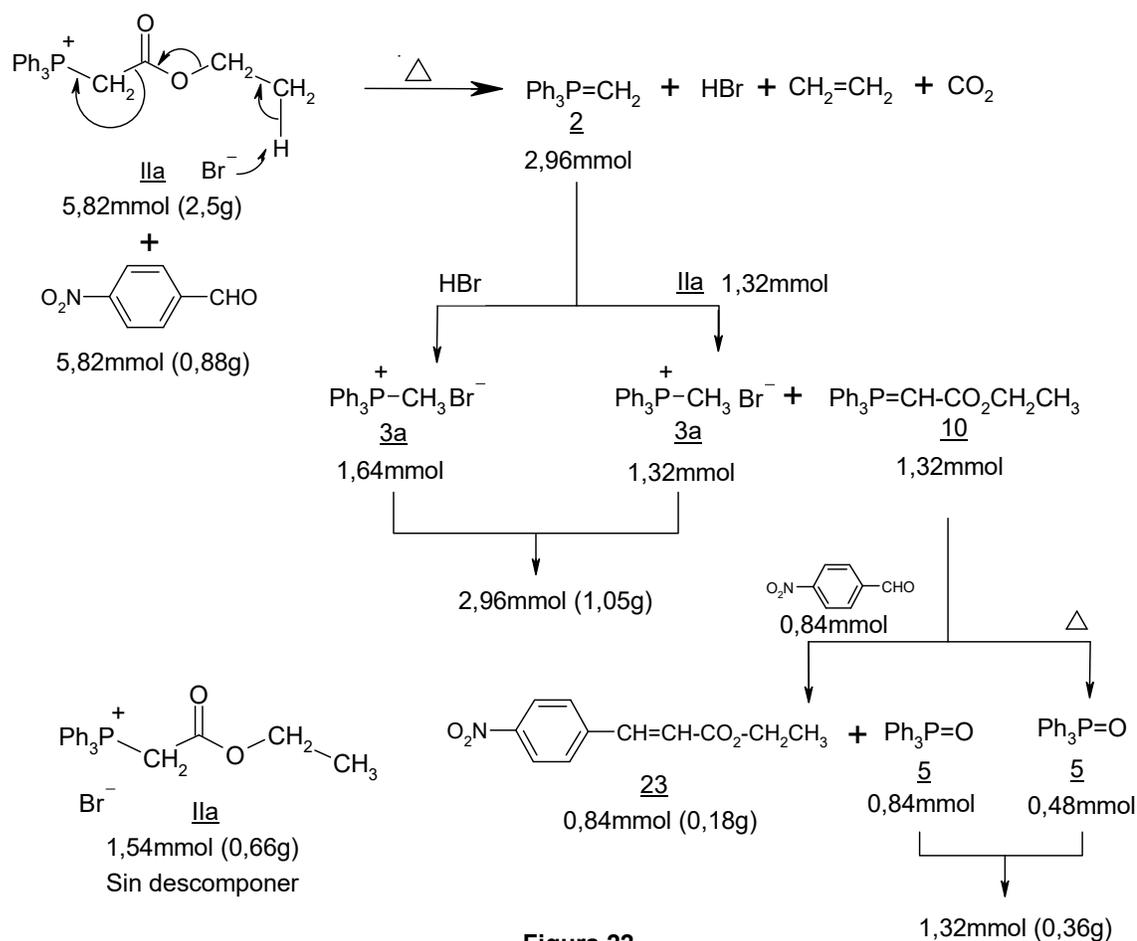


Figura 22

3.3.7.- Estudio de la termólisis del etiléster-fosfonio IIa en presencia de anhídrido succínico a presión atmosférica y a 153°C.

La pirólisis se lleva a cabo en presencia de un exceso de anhídrido succínico teniendo como resultado la descomposición de la sal de éster-fosfonio IIa con un rendimiento de 82,7% que coincide con el porcentaje del compuesto 3a en la muestra. Las cantidades molares involucradas en el transcurso de la descomposición se ven en la Figura 23.

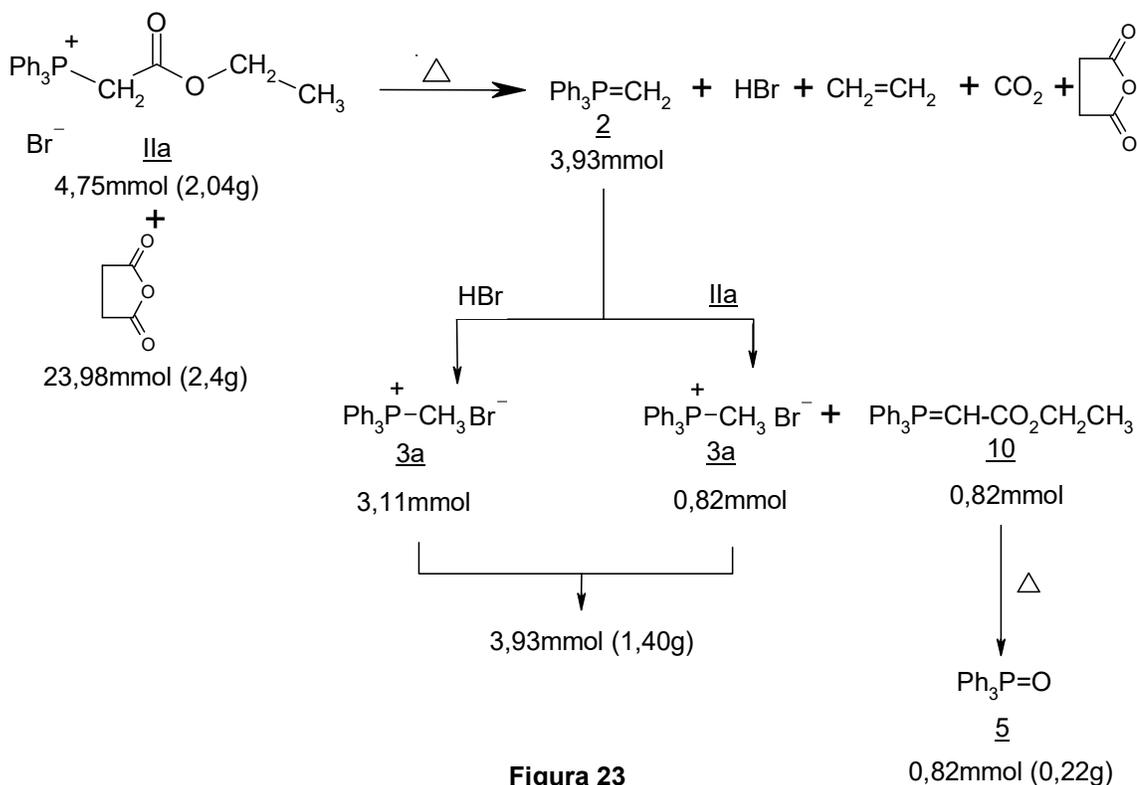


Figura 23

La estequiometría estaría buena ya que según el mecanismo planteado la suma de las masas de los productos debiese ser 1,62g y experimentalmente se obtienen 1,6g de producto crudo.

3.3.8.- Estudio de la termólisis del etiléster-fosfonio IIa en presencia de bromuro de bencilo a presión atmosférica y a 142°C.

La pirólisis se lleva a cabo en presencia de un exceso de bromuro de bencilo teniendo como resultado solamente la descomposición de la sal de éster-fosfonio IIa con un rendimiento de 81,8% que coincide con el porcentaje del compuesto 3a en la muestra. Las cantidades molares involucradas en el transcurso de la descomposición se ven en la Figura 24.

De la cantidad formada del metilidenfosforano 2 un 77,7% sigue la reacción ácido-base con HBr y un 22,3% transilida con el material de partida, sal de fosfonio IIa.

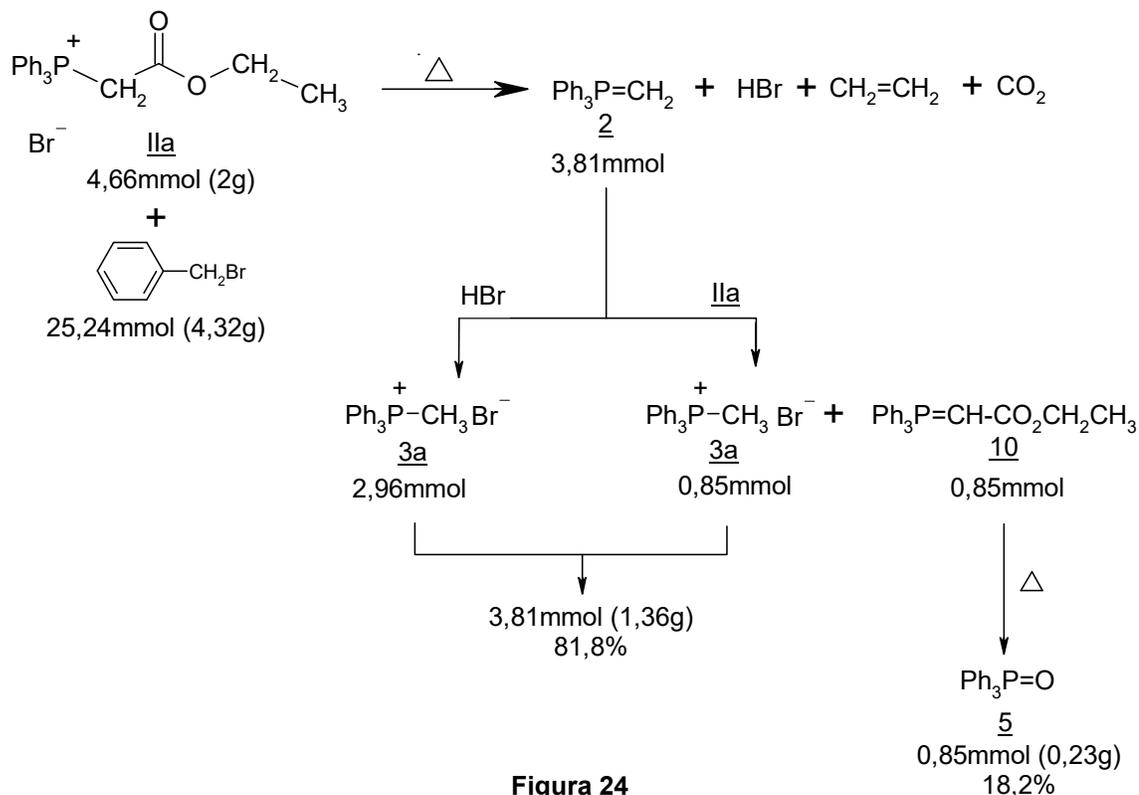


Figura 24

En el espectro de protones se observan trazas de bromuro de bencilmetiltrifenilfosfonio, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PhBr}^-$, lo que deja en claro que el iluro reactivo **2** principalmente reacciona con el ácido bromhídrico liberado y en mucho menor grado participa como nucleófilo frente a $\text{Ph-CH}_2\text{Br}$ bajo estas condiciones.

La estequiometría está correcta ya que según el mecanismo planteado la suma de las masas de los productos debiese ser 1,59g y experimentalmente se obtienen 1,59g de producto crudo.

3.4.- Pirólisis de cloruro de etoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIb).

3.4.1.- Estudio a presión atmosférica y a 145°C.

La descomposición de la sal de éster-fosfonio IIb bajo estas condiciones es casi completa (95%). Un 90% del metilidenfosforano 2 reacciona con HCl para formar un 90% de la sal de metilfosfonio 3b y un 5% de 2 transilida con IIb para generar un 5% adicional de 3b (Figura 25).

Existe diferencia entre la masa real de producto crudo, 1,7g contra 1,61g calculados a partir de cálculos espectroscópicos.

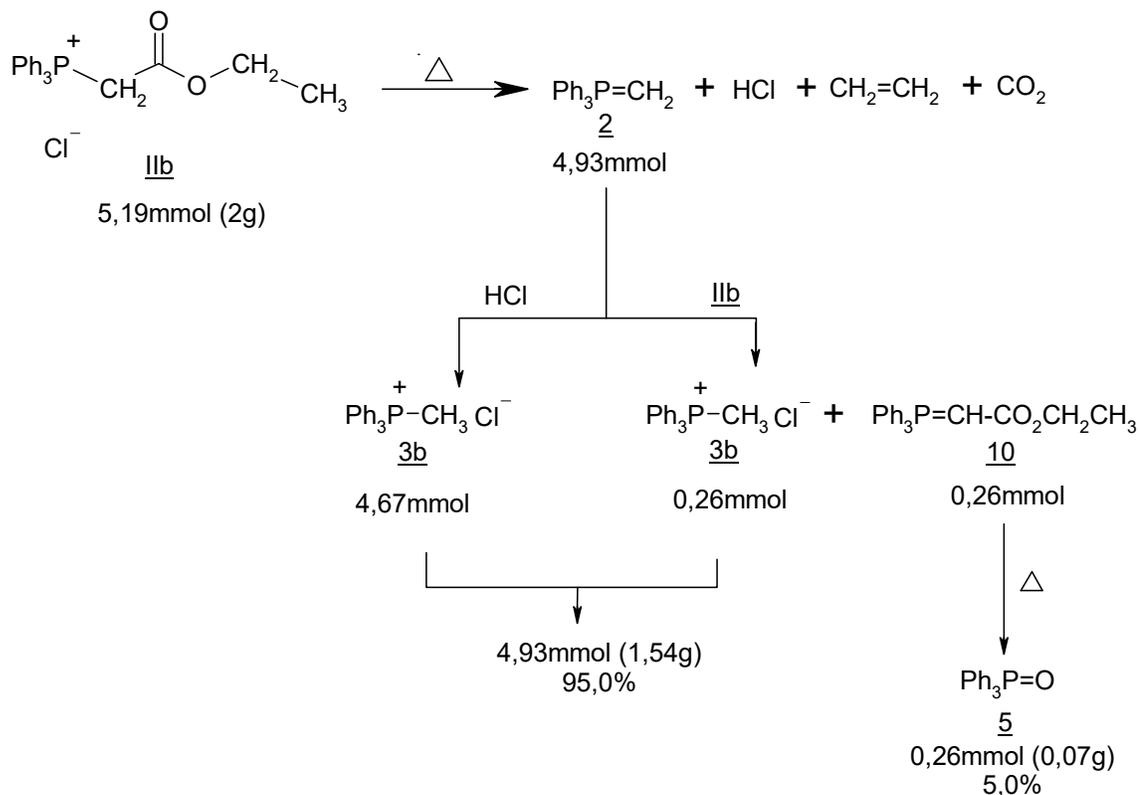


Figura 25

3.4.2.- Estudio del comportamiento del etiléster-fosfonio IIb en suspensión de benceno a 80°C.

A pesar de estar muy por debajo de la temperatura de fusión de la sal de éster-fosfonio IIb (pf.120-123°C) el calentamiento de una suspensión en benceno de esta sal provoca su descomposición en un 100,0% para generar el cloruro de metilfosfonio 3b. Estos resultados están de acuerdo tanto con la espectroscopía ¹H-RMN del producto crudo como con el balance de masas. Bajo estas

condiciones la reacción de transilicación de **2** con **IIb** no ocurre, en cambio la reacción ácido-base entre **2** y ácido clorhídrico está altamente favorecida, como se representa en la Figura 26.

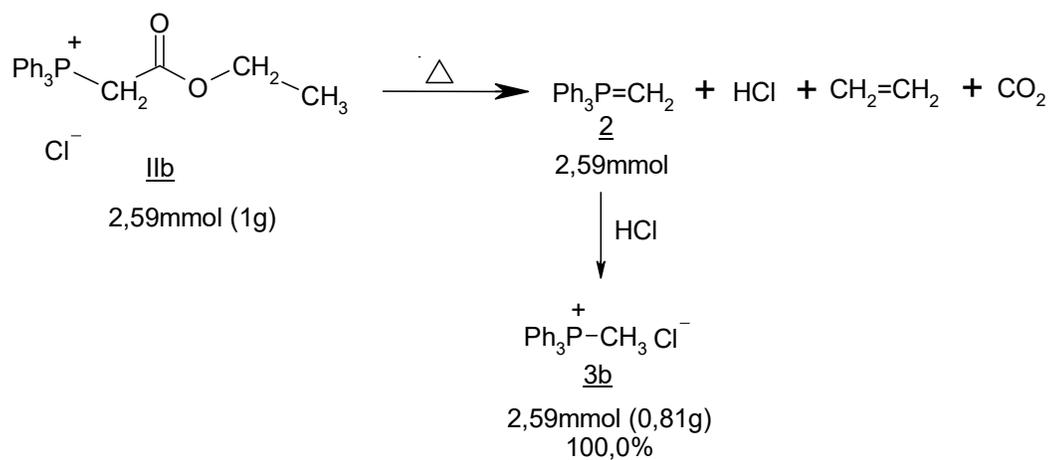


Figura 26

3.5.2.- Estudio de la termólisis del tosilato de etiléster-fosfonio **IIc** en presencia de bromuro de litio, a presión atmosférica y a 142°C.

Se estima que la extensión del intercambio de contraión TsO⁻-Br⁻ es cercana a un 100%, ya que en el espectro del crudo de la termólisis un 50,0% corresponde a tosilato de litio, y el otro 50,0% se distribuye en un 45,0% para el metil-fosfonio **3a** y un 5,0% para óxido de trifenilfosfina (**5**). No hay evidencias de productos de descomposición con el contraión tosilato ni de la presencia de sal de éster-fosfonio de partida **IIc**. Entonces el rendimiento para la sal de fosfonio **3a** es de 90,0%, donde un 80,0% es parte de la reacción ácido base entre el iluro reactivo **2** y ácido bromhídrico. Por otro lado, el 10,0% restante es aporte de la reacción de transilidación entre los compuestos **2** y **IIa**, como se puede ver en la Figura 28.

La masa del crudo es 2g y la masa estimada según la figura es de 1,99g, lo cual concuerda con el mecanismo propuesto.

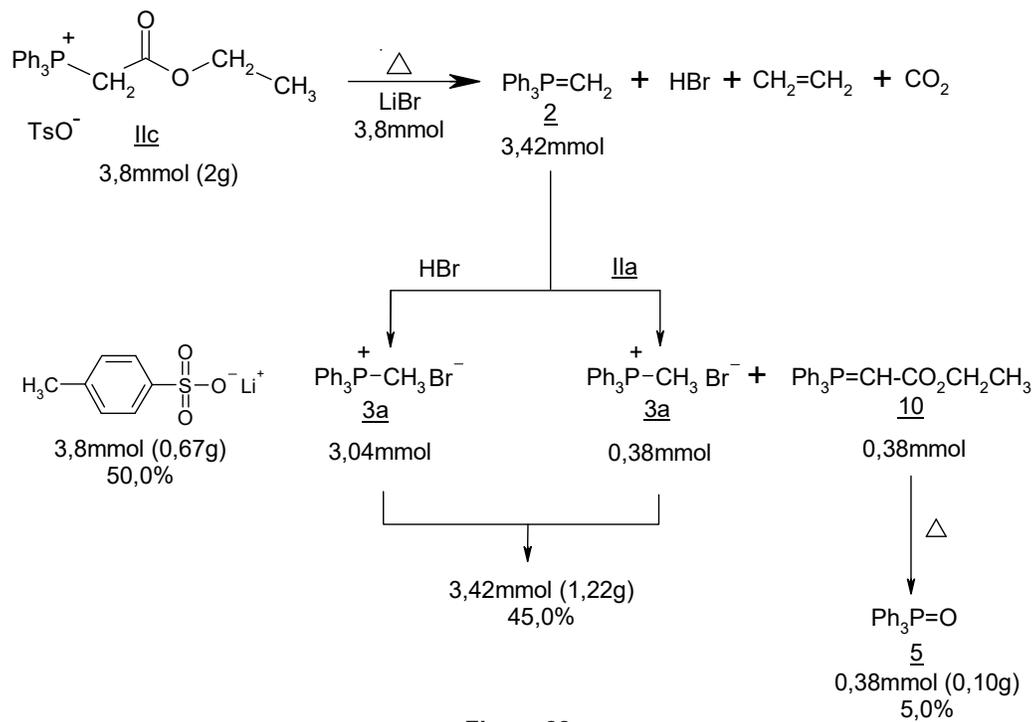


Figura 28

3.6.- Pirólisis del bromuro de isopropoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIIa).

3.6.1.- Estudio a presión atmosférica y a 152°C.

La descomposición tiene un rendimiento que bordea el 69,6% para el compuesto **3a**. Es evidente en el espectro de protones a alto campo la señal del grupo isopropoxi -O-CH(CH₃)₂ (0,5ppm) del compuesto **15a** producto del efecto CH/ π entre los protones de los grupos CH₃ y un anillo aromático.^{14,15a,15b,16}

Según el esquema de la Figura 29 la masa debiese ser 1,61g, sin embargo la experiencia ofrece 1,69g. Esta diferencia puede ser reflejo de una mala homogenización de la muestra estudiada por espectroscopía debido a que el crudo es un sólido pastoso, como en muchos casos. Si lo anterior es cierto, está claro que este error se puede minimizar promediando un mayor número de espectros.

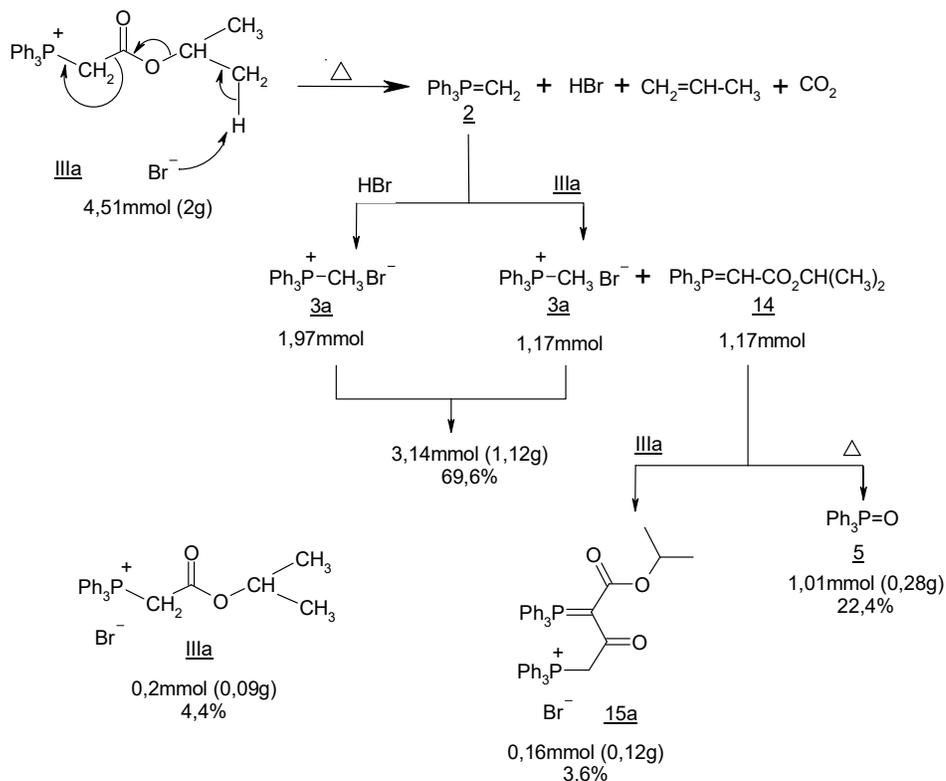


Figura 29

3.6.2.- Estudio de la termólisis del i-propiléster-fosfonio IIIa a presión reducida (10mmHg) y a 152°C.

La descomposición tiene un rendimiento que bordea el 39,5% para el compuesto 3a.

Bajo esta condición de presión reducida son removidas las especies volátiles como el ácido bromhídrico, alquenos de bajo peso molecular y CO₂, por lo que la cantidad de sal de fosfonio 3a disminuye considerablemente, mientras que por otro lado se ve favorecida la reacción de transilidación.

El compuesto 15a parece no variar demasiado bajo estas condiciones, aumentando de un 3,6% en la experiencia anterior a un 4,4%.

Según el esquema de la Figura 30, la masa en teoría debiese ser 1,65g, sin embargo la determinación real es de 1,62g.

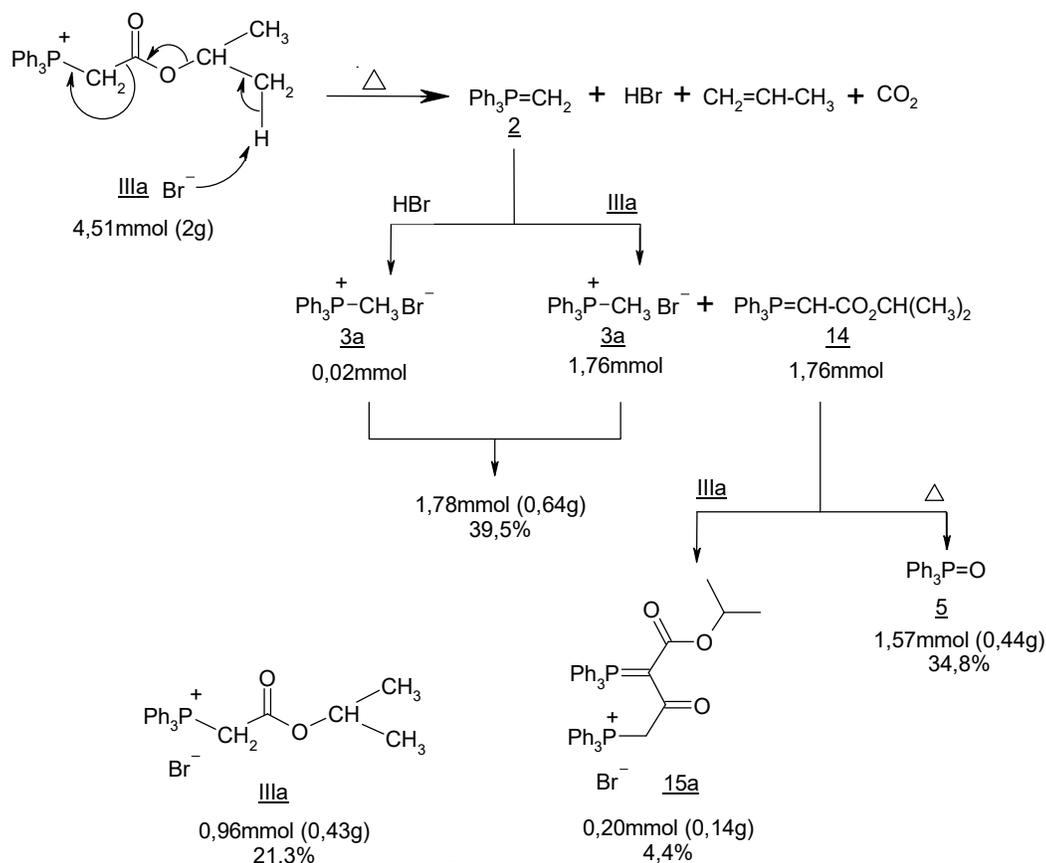


Figura 30

3.7.- Pirólisis de cloruro de isopropoxycarbonilmetiltrifenilfosfonio (IIIb).

3.7.1.- Estudio a presión atmosférica y a 157°C.

Debido a una mala resolución del espectro de protones e imposibilidad de asignar cantidades porcentuales relativas molares para cada especie, esta experiencia es considerada de forma cualitativa, evidenciando la presencia de la sal de metilfosfonio **3b**, material de partida **IIIb**, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$, iluro-fosfonio **15b** y óxido de trifenilfosfina **5**.

3.8.- Pirólisis de bromuro de t-butoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (IVa).

3.8.1.- Estudio a presión atmosférica y a 210°C.

Un mecanismo concertado es el que mejor describe el proceso para esta descomposición, debido a que en la termólisis de forma cuantitativamente 1,58g (4,42mmol/99,6%) de bromuro de metiltrifenilfosfonio (**3a**) comprobado por espectroscopía y que teóricamente debiesen ser 1,585g (4,44mmol/100,0%) como se indica en la Figura 31.

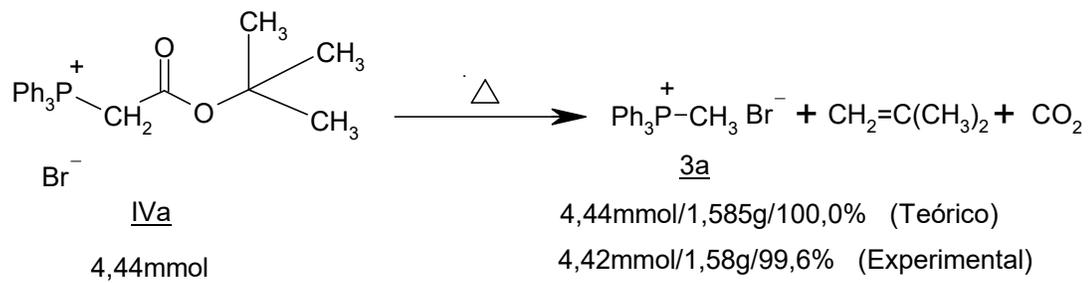


Figura 31

El mecanismo concertado considera un estado de transición como el representado en la Figura 31a. En este caso la termólisis conduce directamente a la formación de metilfosfonio **3a**, CO₂ y de alquenos volátiles. Este mecanismo se caracteriza por no generar HBr_(g) ni el iluro reactivo **2**, Ph₃P=CH₂ y consecuentemente ninguno de los productos de transilidación de **2** o de sustitución nucleofílica o de adición-eliminación.

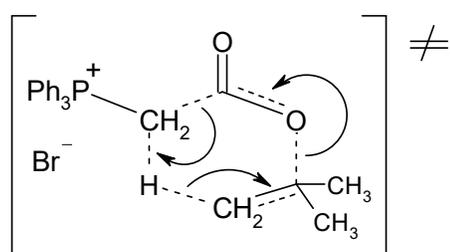


Figura 31a

Se realizaron infructuosos intentos por atrapar el isobuteno como derivado dibromado permitiendo que los gases desprendidos durante la termólisis burbujearan en una solución de bromo en tetracloruro de carbono. Espectroscopía ¹H-RMN pareciera indicar posible di- o trimerización del isobuteno.

3.8.2.- Estudio del comportamiento térmico del t-butiléster-fosfonio IVa suspendido en benceno a 80°C.

El rendimiento de la descomposición es bajo un 10% dejando en claro que la temperatura de ebullición del benceno (80°C) no es suficiente para lograr que la extensión de la descomposición sea mayor, requiriendo condiciones más

extremas de temperatura, como mínimo cercanas al punto de fusión de la sal de éster fosfonio **IVa**. En cuanto al mecanismo, se obtienen 0,79g de producto crudo, en cuanto debiesen ser 0,78g según lo propuesto, y 0,63g (1,75mmol) de compuesto **3a** si la descomposición fuese completa, como se ve en la Figura 32. Evidentemente, el factor temperatura es fundamental para determinar la descomposición térmica de las sales de fosfonio. Es posible que un efecto estérico impida que en la formación de **3a** opere una transilidación en competencia.

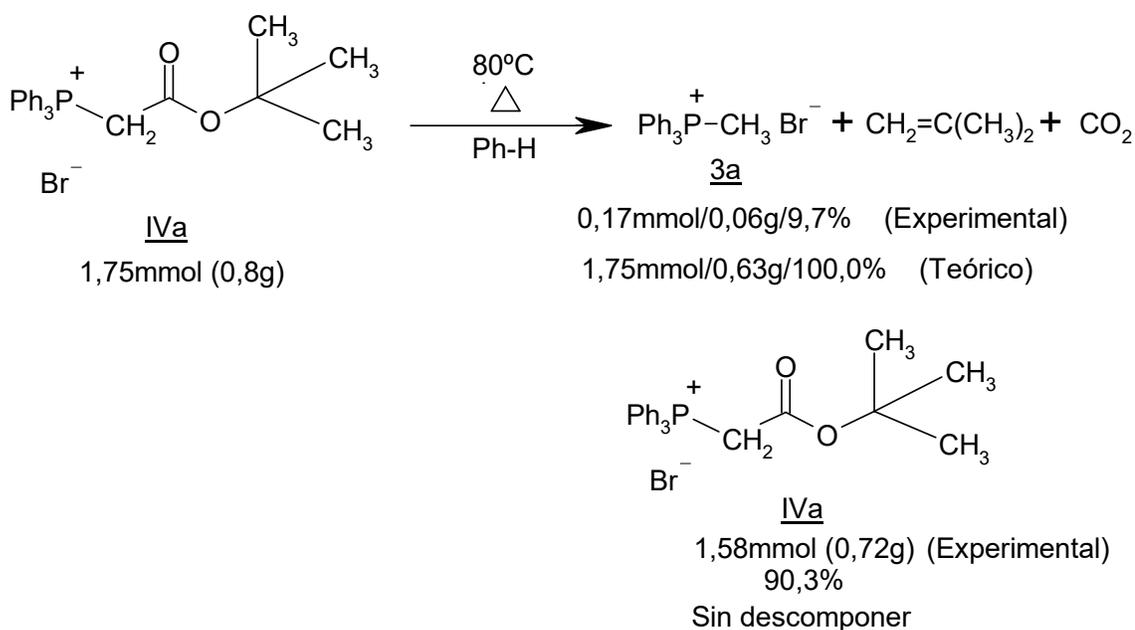


Figura 32

3.9.- Pirólisis de cloruro de t-butoxicarbonilmetiltrifenilfosfonio (**IVb**).

3.9.1.- Estudio a presión atmosférica y a 165°C.

Nuevamente los resultados indican que la termólisis puede transcurrir a través de un posible mecanismo concertado para formar **3b** ya que se recupera 1,55g de producto crudo el cual comprobado por espectroscopía debiese pesar 1,53g y 1,51g (4,84mmol) si la descomposición fuese completa, como se indica en la Figura 33.

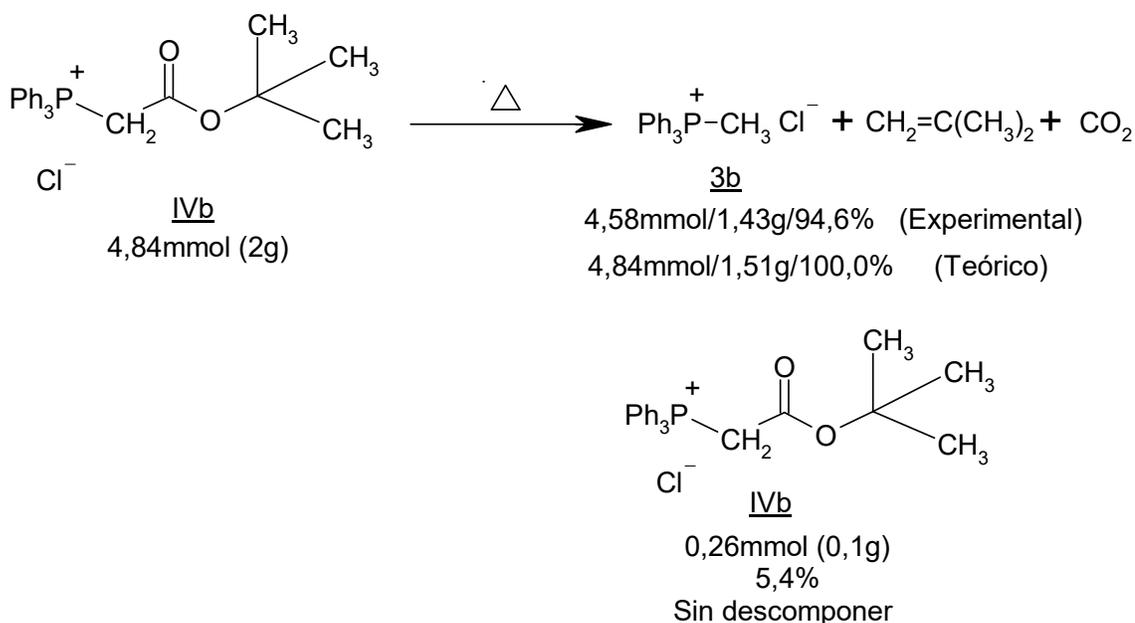


Figura 33

El mismo efecto estérico estimado como importante para impedir una transilidación en la formación del metilfosfonio **3a**, puede operar en la formación de **3b**.

4.- CONCLUSIONES

La descomposición de sales de fosfonio, cualquiera sea la naturaleza del grupo alcoxi, generan una especie reactiva, el metiliditridifenilfosforano, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$, el cual puede reaccionar en el estado de fusión como base o como nucleófilo.

Si en la termólisis se generan hidrácidos (HBr o HCl) el metiliditridifenilfosforano, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$, actúa preponderantemente como base para formar el $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{X}^-$. Esta sal de fosfonio también se puede generar, especialmente en ausencia del hidrácido, o bien en su presencia pero en menor extensión, por la reacción del iluro reactivo $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ con la sal de fosfonio original $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{RX}^-$, la cual actúa como ácido en una reacción de transilidación.

El efecto de realizar la termólisis a presión reducida lleva a eliminar los productos volátiles de la descomposición de sales de fosfonio, tales como alquenos de bajo peso molecular, hidrácidos (HBr o HCl) y CO_2 . En estos casos por lo general disminuye el $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{X}^-$ formado por reacción del $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ con HBr. Consecuentemente aumentan reacciones del $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ como nucleófilo.

Sales de fosfonio $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{RX}^-$ donde $\text{R}=\text{CH}_3$ no generan alquenos desde la termólisis y tampoco hidrácidos. Su descomposición lleva a la formación de CH_3X donde el iluro reactivo $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ actuando como nucleófilo sobre CH_3X genera nuevas sales de fosfonio, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_3\text{X}^-$.

Sales de fosfonio donde $\text{R}=\text{Et}-$, i-Pr lleva a la formación de nuevos compuestos tipo iluro-fosfonio, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}_2\text{R})\text{CO}-\text{CH}_2-\text{P}^+\text{Ph}_3\text{X}^-$, caracterizados por

presentar un efecto CH/π al $^1\text{H-RMN}$ con valores de δ a muy alto campo ($\delta=0,4-0,6\text{ppm}$) para los protones de los grupos metilo. Estos iluros se forman en el estado de fusión por reacción de la sal de fosfonio original, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{RX}^-$, con $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$, donde el iluro actuaría como nucleófilo en una reacción de $\text{A}_\text{N}-\text{E}$.

Para sales de fosfonio $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}$ con $\text{R}=\text{t-Bu}$ la termólisis lleva en forma cuantitativa a la exclusiva formación del metilfosfonio $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{X}^-$, posiblemente a través de un mecanismo concertado. Un efecto estérico limitaría la reactividad del sistema en el estado de fusión.

La descomposición térmica del tosilato de etoxicarbonilmetiltrifenil fosfonio, $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{EtTsO}^-$, procede en muy baja extensión. Sin embargo, en presencia de halogenuros de litio (LiBr) ocurre un intercambio aniónico en la sal de fosfonio para originar la termólisis con mayor eficiencia.

La descomposición térmica de sales de fosfonio también ocurre aunque con menor extensión en solución (CHCl_3) o en suspensión (Ph-H), para evidenciar solamente la formación de $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{X}^-$, exceptuando la sal del etiléster-fosfonio en suspensión, que presenta altos rendimientos de descomposición.

Al comparar la termólisis de cloruros y bromuros de la misma sal de fosfonio, los cloruros parecen ser más selectivos para originar sólo metilfosfonio $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_3\text{Cl}^-$, aunque con más eficiencia que los bromuros.

La formación de iluros tales como $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Et}$ por ejemplo, en la termólisis de la sal $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{EtBr}^-$, se ha evidenciado efectuando la descomposición térmica de la sal de fosfonio en presencia de aldehidos reactivos tales como el p-nitrobenzaldehido. En el estado de fusión ocurre una reacción de Wittig para generar el p-nitrocinaamato de etilo, $\text{O}_2\text{N-Ph-CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Et}$.

En la mayoría de las termólisis de sales de fosfonio estudiadas se forma óxido de trifenilfosfina, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$, confirmando que su generación es un proceso térmico de descomposición del éster-iluro $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$.

El iluro reactivo $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ formado a partir de $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_3\text{RBr}^-$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$) puede actuar como nucleófilo frente a electrófilos externos ($\text{Ph}-\text{CH}_2\text{Br}$) presentes durante la termólisis para generar la sal $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PhBr}$, siendo el metiléster-fosfonio mucho más eficiente. Esto se explica puesto que la posibilidad de múltiples reacciones es mayor para el éster etílico relativo al metílico. De igual forma, el intermediario reactivo $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ reacciona como nucleófilo frente al $\text{Ph}-\text{CO}-\text{Cl}$ para generar con una alta eficiencia $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{PhCl}$.

5.- APÉNDICE

Análisis de espectros

Compuesto **3a**, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3\text{Br}^-$:

$^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 3,25 (d, 3H, $J = 13,27$ Hz), 7,70-7,82 (m, 15H) ppm.

Compuesto **3b**, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3\text{Cl}^-$:

$^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$ 3,25 (d, 3H, $J=13,32\text{Hz}$), 7,69-7,82 (m, 15H) ppm.

Compuesto **3c**, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_3\text{TsO}^-$:

$^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 2,29 (s, 3H), 3,25 (d, 3H, $J=13\text{Hz}$), 7,04 (d, 2H, $J=8\text{Hz}$), 7,64-7,83 (m, 17H) ppm.

Compuesto **5**, $\text{Ph}_3\text{P=O}$:

$^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 7,43-7,71 (m, 15H) ppm.

Compuesto **8a**, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3\text{Br}^-$:

$^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 1,36 (doble-triplete, 3H), 3,6 (m, 2H), 7,7 (m, 15H) ppm.

Compuesto **12a**, $\text{Ph}_3\text{P=C}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-CO-CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3\text{Br}^-$:

$^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 0,5 (t, 3H, $J=7\text{Hz}$), 3,63 (c, 2H, $J=7\text{Hz}$), 5,31 (d, 2H, $J=12,17\text{Hz}$), 7,70-7,77 (m, 30H) ppm.

Compuesto **15a**, $\text{Ph}_3\text{P=C}(\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{-CO-CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3\text{Br}^-$:

$^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 0,50 (d, 6H, $J=6\text{Hz}$), 4,50 (sept, 1H, $J=6\text{Hz}$), 5,41 (d, 2H, $J=14\text{Hz}$), 7,70-7,90 (m, 30H) ppm.

Compuesto **21b**, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CO-PhCl}^-$:

$^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 6,39 (d, 2H $J=11\text{Hz}$), 7,51 (t, 2H, $J=8\text{Hz}$), 7,66 (m, 7H), 7,76 (t, 3H, $J=6\text{Hz}$), 7,95 (m, 6H), 8,39 (d, 2H, $J=8\text{Hz}$) ppm.

Compuesto **22**, $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PhBr}^-$:

$^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 3,05 (m, 2H), 4,15 (m, 2H), 7,68-7,86 (m, 20H) ppm.

Compuesto **23**, $\text{O}_2\text{N-Ph-CH=CH-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$:

$^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 1,36 (t, 3H, $J=7,14\text{Hz}$), 4,30 (c, 2H, $J=7,14\text{Hz}$), 6,56 (d, 1H, $J=16\text{Hz}$), 7,71 (d, 1H, $J=16\text{Hz}$), 7,68 (d, 2H, $J=8,7\text{Hz}$), 8,25 (d, 2H, $J=8,7\text{Hz}$) ppm.

Compuesto **24**, $\text{CH}_3\text{-Ph-SO}_3\text{Li}$:

$^1\text{H-RMN}_{(\text{CDCl}_3)}$: 2,29 (s, 3H), 7,04 (d, 2H, $J=8\text{Hz}$), 7,7 (d, 2H, $J=8\text{Hz}$) ppm.

6.- BIBLIOGRAFÍA

1. a.- H. J. Cristau & F. Plénat, "The Chemistry of Organophosphorus Compounds", edited by F. R. Hartley, 1994, Vol 3, ch.2.
b.- H. J. Bestmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1965, **4**, 645.
2. O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser, und P. Zeller, *Helv. Chim. Acta*, 1957, **40**, 1242.
3. F. Guevara, Memoria Título de Químico, Universidad de Chile, 1979.
4. R. Ugarte, Memoria Título de Químico, Universidad de Chile, 1985.
5. G. Recabarren, Memoria Título de Bioquímico, Universidad de Chile, 2001.
6. a.- D. R. J. Palleros, *J. Chem. Ed.*, 2004, **81**, 1345.
b.- B. A. Harper et al., *J. Chem. Ed.*, 2002, **79**, 729.
c.- N. Pohl et al., *J. Chem. Ed.*, 2002, **79**, 727.
d.- S. M. Reed et al., *J. Chem. Ed.*, 2000, **77**, 1627.
e.- S. H. Leung et al., *J. Chem. Ed.*, 2004, **81**, 1942.
7. C. H. DePuy and R. W. King, *Chem. Revs.*, 1960, **60**, 431.
8. a) D. B. Denney, C. J. Rossi & J. Vill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 3336-3337.
b) D. B. Denney, C. J. Rossi & J. Vill, *J. Org. Chem.*, 1964, **29**, 1003-1005.
9. H. J. Bestmann, H. Hartung and I. Pils, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1965, **4**, 957.
10. P. A. Chopard, *Helv. Chim. Acta*, 1967, **50**, 1016-1021.

11. J. Pórtulas, F. Sánchez-Ferrando & J. Sánchez-Pardo, *Tetrahedron Letters*, 1976, **17**, N° 40, 3617-3618.
12. H. J. Bestmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1965, **4**, 650.
13. D. J. H. Smith, "Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis", edited by J. I. G. Cadogan, 1979, ch. 4, 213-214.
14. F. Bohlmann and W. Skuballa, *Chem. Ber.*, 1973, **106**, 497.
15. A. I. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, 1962, 3th Ed., Wiley, 429.
16. U. Schöllkopf, *Angew. Chem.*, 1959, **71**, 260.
17. D. B. Denney, S. T. Ross, *J. Org. Chem.*, 1962, **27**, 998.
18. H. J. Cristau & F. Plénat, "The Chemistry of Organophosphorus Compounds", edited by F. R. Hartley, 1994, Vol 3, ch.2, 160-163.
19. F. Ramírez and S. Dershowitz, *J. Org. Chem.*, 1957, **22**, 41-45.
20. D. B. Denney, and L. C. Smith, *J. Org. Chem.*, 1962, **27**, 3404.
21. P. A. Chopard, *J. Org. Chem.*, 1966, **31**, 107-111.
22. A. Michaelis and H. V. Soden, *Ann.*, 1885, **229**, 310.
23. R. Araya-Maturana & F. Castañeda, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 1993, **81**, 165-172.
24. F. Castañeda, C. A. Terraza, M. T. Garland, C. A. Bunton and R. F. Baggio, *Acta Crystallographica*, 2001, C57, 180-184.
25. D. E. Bugner, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 2580-2586 (1989).
26. G. Wittig u. U. Schöllkopf, *Chem. Ber.*, 1954, **87**, 1318.