

S
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO



Facultad de Estudios Superiores
"Cuautitlán"

**SULFUROS DE TRIARILFOSFINAS, NUEVA OBTENCION
CON POLISULFURO DE SODIO Y SU ESPECTROMETRIA
DE MASAS**

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
SALAS BUTRON } CIRO ISMAEL

DIRECTOR DE TESIS
M.C. RENE MIRANDA R.

1992



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

| | PAG. |
|--|------|
| I. INTRODUCCION. | 1 |
| II. GENERALIDADES. | 2 |
| 1. - FOSFINA Y AMONIACO. | 2 |
| 2. - TRIFENILFOSFINA. | 3 |
| 2.1- OBTENCION DE R_3P (TABLA 1). | 4 |
| 2.2- USOS O APLICACIONES DE R_3P (TABLA 2). | 10 |
| 3. - SULFUROS DE TRIARILFOSFINAS. | |
| 3.1- OBTENCION DE R_3PS (TABLA 3). | 18 |
| 3.2- USOS O APLICACIONES DE R_3PS (TABLA 4). | 22 |
| 4. - ESPECTROMETRIA DE MASAS DE R_3PS . | 25 |
| 5. - SULFURO DE TRIS-(1-AZIRIDINIL)FOSFINA O THIOTEPA. | 30 |
| 6. - POLISULFURO DE SODIO: Na_2S_x . | 34 |
| III. PARTE EXPERIMENTAL. | 40 |
| IV. RESULTADOS. | 42 |
| V. DISCUSION. | 47 |
| VI. CONCLUSIONES. | 53 |
| VII. APENDICE. ESPECTROS DE RMN H^1 Y DE EMIE. | 55 |
| VIII. BIBLIOGRAFIA. | 68 |

I. INTRODUCCION

Los óxidos y sulfuros de triarilfosfinas se encuentran reportados en la literatura química como buenos ligandos para la formación de complejos con elementos de Transición, Lantánidos y Actínidos^{1,2,42-45}.

Dudley et al.³, reportaron un trabajo extenso sobre espectrometría de masas de la trifenilfosfina, de su óxido y sulfuro correspondientes, auxiliándose de derivados deuterados revelando que, en algunos casos se presenta el fenómeno de "scrambling". Además se reporta el espectro de masas de la tris(*p*-clorofenil)fosfina⁴, pero sin asignación alguna de fragmentos.

Recientemente, Marshall y Hartley⁵ presentan la espectrometría de masas de algunas triarilfosfinas *p*-sustituidas y de sus correspondientes óxidos. Sin embargo no se presenta ningún estudio sobre los óxidos de trifenilfosfina *orto* y *meta* sustituidos y tampoco sobre sulfuros de trifenilfosfina monosustituida.

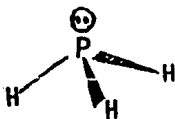
Esta situación condujo a realizar un trabajo de espectrometría de masas más amplio sobre sulfuros de trifenilfosfina monosustituida; además durante el desarrollo de este se encontró que en la literatura no existe reportado el uso de polisulfuro de sodio, como reactivo para la preparación de los sulfuros de trifenilfosfina. Esto constituye otro de los objetivos del presente trabajo; el de presentar los resultados obtenidos sobre el uso de este reactivo como una nueva alternativa de obtención.

II. GENERALIDADES

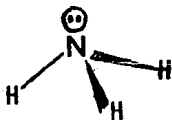
1.- FOSFINA Y AMONIACO.

La versatilidad de los compuestos orgánicos del Fósforo⁶, en lo que se refiere a su estructura y reactividad, deriva de la estructura electrónica de dicho elemento.

El Fósforo esta justo abajo del Nitrogeno en la tabla periódica y existen muchas semejanzas entre la química de los derivados orgánicos de estos dos elementos, algo muy similar a lo que sucede entre el Carbono y el Silicio. El Fosforo tiene orbitales d accesibles, es más grande, más polarizable y más electropositivo que el Nitrogeno. De estos dos elementos, sus compuestos más simples o básicos son la Fosfina y el Amoniaco respectivamente⁷.



F O S F I N A



A M O N I A C O

No. Atómico - 15

Peso Atóm. - 31

Radio Atóm. - 1.23 A

Electroneg. - 2.19

P

No. Atómico - 7

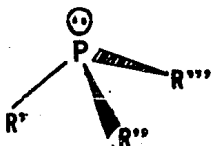
Peso Atóm. - 14

Radio Atóm. - 0.75 A

Electroneg. - 3.04

N

Por consiguiente, al sustituir uno o más H por grupos o radicales orgánicos se obtendrán derivados superiores, mono, di o trisustituidos, así se puede tener :



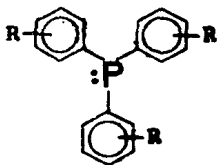
Donde $R' \neq R'' \neq R'''$ o

$R' = R'' = R''' = R$

R = Rad. alquil, cicloalquil, aril, alquilaril, arilalquilico, -OH, -X, -NH₂, etc.

2. - TRIFENILFOSFINA.

De lo anterior se desprende que al tener R = fenilo, se obtiene el miembro más extensamente empleado de las Fosfinas: La Trifenilfosfina; la cual tiene todas las posibilidades de contener sustituyentes en los anillos aromáticos.



R = Rad. alquil, aril, alquilaril arilalquilico, -H, -X, -NO₂, -NH₂, -OH, -COOH, etc.

Puede ser mono, di o trisustituido posiciones o, m, p.

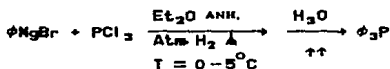
TRIFENILFOSFINA

2.1.- OBTENCION GENERAL DE LAS TRIARILFOSFINAS.

En la tabla 1 se presentan los métodos más usuales reportados para la obtención de R_3P , donde R = radical alquil, cicloalquil, aril, alquilaril, arilalquilico, etc.

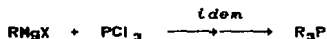
TABLA 1

A. POR MEDIO DE UN REACTIVO DE GRIGNARD SOBRE EL PCl_3 EN CONDICIONES ANHIDAS, DISOLVENTE INERTE Y POSTERIOR HIDROLISIS.



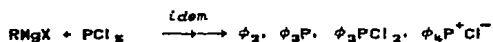
p. f. $79-80^\circ C$
 Rend. 76%
 Ref. 8
 Rend. 93.9% en
 THF Ref. 9 Pat.

En general:



p. f. $^\circ C$
 2-Me ϕ - 125
 3-Me ϕ - 100
 4-Me ϕ - 140
 2-MeO ϕ - 204
 3-MeO ϕ - 115
 4-MeO ϕ - 131

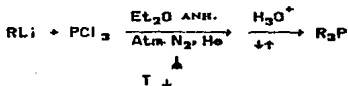
a) Una variación es con PCl_5 :



Refs. 10-12

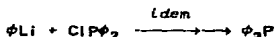
La variación en
 la reactividad
 depende de
 [react.]
 Ref. 13

B. A PARTIR DE COMPUESTOS ORGANOLITIO (SODIO)
 SOBRE PCl_3 EN DISOLVENTE ANHIDRO E INERTE, BAJA
 TEMPERATURA Y POSTERIOR HIDROLISIS.



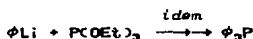
R = ϕ Rend. 61%
 p. f. 78°C
 Refs. 10, 14, 15

R = 4-Me ϕ
 Rend. 82%
 Refs. 10, 16

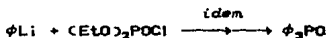


ϕ = Arilsust.
 Ref. 17

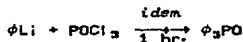
a) Una variación es con ésteres de fósforo o de
 ácidos fosfóricos y con el POCl_3 donde se obtiene
 $\phi_3\text{PO}$.



Rend. 80%
 Ref. 18

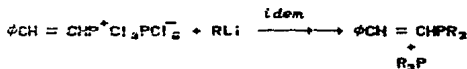


Ref. 18



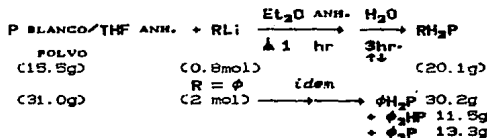
Rend. 65%
 p. f. 155-7°C
 Ref. 14 -

b) Con hexaclorofosfatos de organilclorofosfonio:



Ref. 19

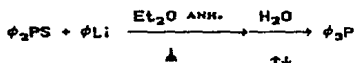
c) Con fósforo blanco elemental:



Se pueden ob-
 tener gran
 variedad de
 fosfinas sus-
 tituidas.

Ref. 20 Pat.

d) Con un sulfuro de fosfina menos sustituido:



Rend. 70-80%

Ref. 21

C. POR MEDIO DE REACCIONES DE REDUCCION.

a) Reducción con Silanos a partir de R_3PO :



(14.0 g)

(11.2 g)

P. F. 79°C

4-MeO-

p. f. 134-5°C

Ref. 22



p. f. 79°C

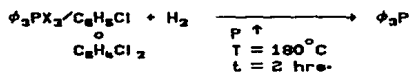
2-MeO-

p. f. 125°C

Rend. 90 %

Ref. 23

b) Por hidrogenación catalítica a partir de la fosfina dihalogenada o de su sulfuro.



Rend. 98 %

Ref. 24 Pat.

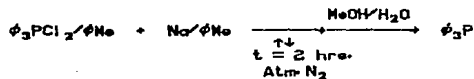


Rend. bajo

Refs. 25 Pat.

26

c) Con un metal activo, a partir de derivados dihalogenados, sales cuaternarias o sulfuros de las fosfinas:



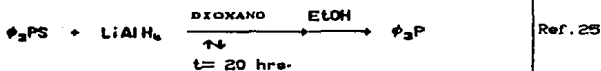
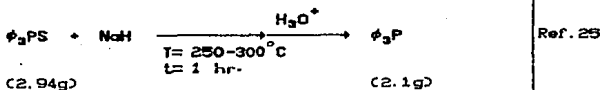
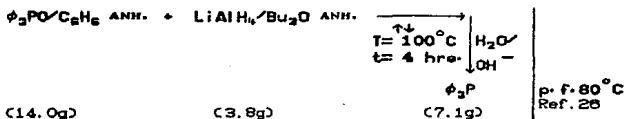
(3.33g)

(0.51g)

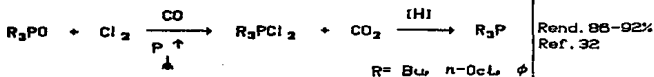
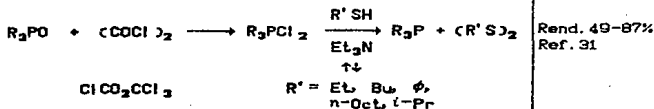
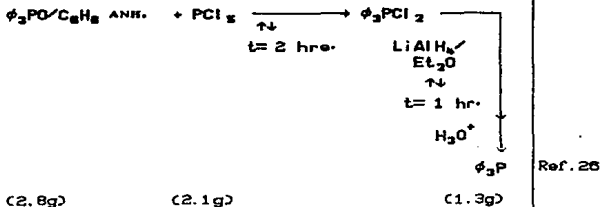
(1.4g)

p. f. 80°C

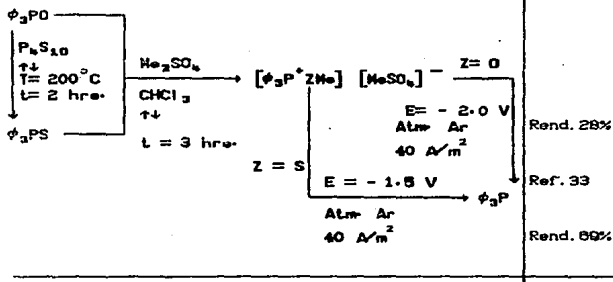
Ref. 27



Una variación se presenta al partir del $\phi_3\text{PO}$ el cual se halogena y posteriormente se reduce:



e) Por electroreducción, mediante la cuaternización del sulfuro u óxido de ϕ_3P , el cual es un subproducto de la reacción de Wittig.



Existen otras reacciones de menor importancia donde se obtienen las triaril o trialquifosfinas como subproducto. Por lo general provienen de una reacción o descomposición de compuestos organofosforados muy sustituidos³⁴⁻³⁶.

2.2. - USOS O APLICACIONES DE LAS TRIARILFOSFINAS.

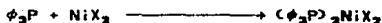
Son muy utilizadas como catalizadores en diversas reacciones, ya sea por si solas y otros reactivos, o como ligantes para la formación de compuestos complejos con metales de transición. Las aplicaciones de estos compuestos son muy amplias, en la tabla 2 se ilustran algunas de ellas.

TABLA 2

| | |
|--|---|
| <p>A. OBTENCION DE C_6H_6 Y $C_6H_5-CH=CH_2$.</p> <p> Conversión de C_2H_2 $\xrightarrow{\text{CAT.}}$ C_6H_6 , C_6H_5 o derivados aceti- $P = 140-150 \text{ lb/in}^2$ lénicos, vinili- $T = 60-130 \text{ C}$ cos. Atm de N_2 </p> <p> $\text{CAT} = (R_3P)_2MX_2, (R_3P)_2M(CO)_3, (R_3P)_2M(CO)_2$ $M = Ni, Co, Zn$ $X = \text{HALOGENO}$ </p> | <p> $[\phi_3P]_2Fe(CO)_4$ $p. f. 203^\circ C$ $[\phi_3P]_3Ni(CO)_2$ $p. f. 208^\circ C$ $[\phi_3P]_3NiBr_2$ $p. f. 223^\circ C$ $[\phi_3P]_2ZnCl_2$ $p. f. 208^\circ C$ Refs. 37, 38 Pat. </p> |
| <p>B. FORMACION DE ADUCTOS O COMPUESTOS COMPLEJOS CON METALES:</p> <p>a) Compuestos complejos complementarios (doble metal):</p> <p>$\phi_3PAu-Mn(CO)_4L'$, $L-Au-Mn(CO)_5$</p> | |

$L = (\phi O)_3P, (4-MeO\phi)_3P, (4-Me\phi)_3P$
 $L' = \phi_3P, (\phi O)_3P$

Ref. 39



Ref. 40

b) Compuestos de Rh y Ni: $RhL_2(CO)X$

$L = \phi_3P, \phi_3As, \phi_3Sb$

Ref. 41

$X = -Cl, -I, -SCN$

c) Diferentes ligantes R_3P , forman una gran variedad de complejos con diversos aniones y elementos de los grupos:

I B, II B, III B, IV A, IV B, V A, VI A, VI B,
VII A y VIII A.

Ref. 42

Aniones = $-CO, -X, -NO_2, -CN, -SCN$ etc.

C. POLIMERIZACION, OLIGOMERIZACION, DIMERIZACION E ISOMERIZACIONES.

a) Polimerización de olefinas $\alpha-C_2-10$ con catalizadores formados por:

- 1) Na, K, Li, Mg, Zn
- 2) $TiCl_4, TiBr_4, VCl_4$
- 3) Compuestos tipo R_3X donde $X = Nb, P, As$ o Sb
 $R = H$ alquil C_{1-12} , aril o arilalquil

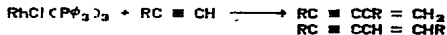
Ref. 43 Pat.

b) Polimerización de compuestos vinílicos:

$CH_2=CH-CN$ y $CH_2=CH-CHO$ con Et_3P en decahidro-naftaleno, $T = 35-40^\circ C$ y $t = 0.5$ hrs.

Ref. 44 Pat.

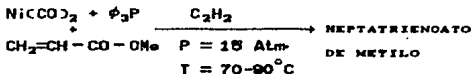
h) Dimerización de 1-Alquinos con catalizadores de Rodio (I):



Ref. 51

ϕ = DIFERENTES RADICALES ARIICOS.
R = DIFERENTES RADICALES ALQUILICOS.

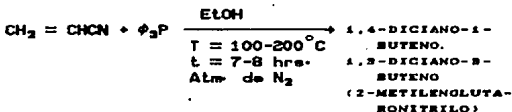
i) Reacción de acetileno con compuestos acrílicos:



Rend. 80%

Ref. 52

j) Dimerización de acrilonitrilo:



Ref. 54 Pat.

Mayor Rend.

Ref. 53 Pat.

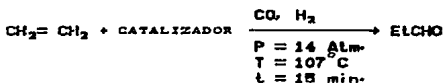
k) Isomerización de ésteres metílicos del ácido linoleico:

Los dobles enlaces son conjugados por complejos de rodio.

EL catalizador más efectivo es $(\phi_3\text{P})_3\text{RhCl}/\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ref. 55

D. HIDROFORMILACION DE OLEFINAS



Ref. 56 Pat.

CATALIZADOR = COMPUESTOS DE METALES DEL GRUPO

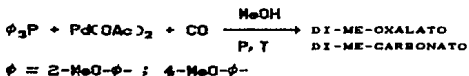
VIII A + AMINA TRICICLICA + $\phi_3\text{P}$

CATALIZADOR = $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\phi\text{R})_3]_2$

R = H, p-Me, p-MeO, o-Me, o-MeO

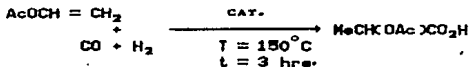
Ref. 62

E. CARBONILACION DE ALCOHOL:



Ref. 57

F. HIDROCARBOXILACION DE VINIL-ALCANOATOS:



Ref. 58 Pat.



G. DESCARBONILACION DE HALUROS DE ACILO Y ALDEHIDOS:



Ref. 59



H. ACTIVIDAD INSECTICIDA.

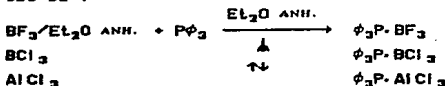
Varios compuestos fosforados tienen actividad insecticida, como por ejemplo:

Trietilfosfato p. eb. 210°C ; Fenildietilfosfofato p. eb. 148°C ; Trifenilfosfato p. f. 49.5°C ; Difenetilfosfofato p. eb. 184°C ; Trifenilfosfina p. f. 79°C .

Ref. 60

I. CURADO DE RESINAS EPOXICAS:

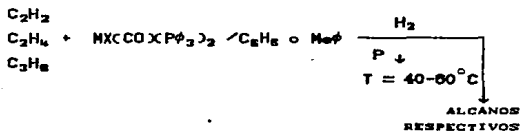
USO DE :



Ref. 61 Pat.

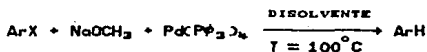
J. HIDROGENACION CATALITICA HOMOGENEA:

a) Reducción de compuestos insaturados:



Ref. 63

b) Reducción de Haluros de arilo con $MeO^- Na^+$:



Rend. 36-100%

X = Br
 $\phi = p\text{-}O-$

Ref. 64

DISOLVENTE = DMF, MeOH, EtOH

K. CONTRACCION ANULAR:

Por efecto de ϕ_3P o trietilfosfito.



6H-1,3,4-TIADIAZINAS

PIRAZOLES

Ref. 65

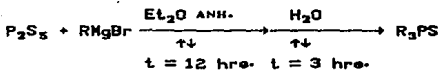
3.- SULFURO DE TRIARILFOSFINAS.

3.1.- OBTENCION GENERAL DE SULFUROS DE TRIARILFOSFINAS.

En la tabla 3 se presentan los métodos más usuales reportados en la literatura química para la obtención de R_3PS , donde R = radical alquil, aril, alquilaril o arilalquílico.

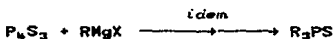
TABLA 3

| | |
|--|--|
| <p>A. A PARTIR DE BENCENO POR REACCION DE FRIEDEL Y CRAFTS CON AZUFRE Y PCl_3, $PSCl_3$ O P_4S_{10}.</p> <p>a) Con S y PCl_3 y Acido de Lewis:</p> $C_6H_6 \text{ ANH.} + S + PCl_3 \xrightarrow[\updownarrow]{AlCl_3 \text{ ANH. EXCESO}} \phi_3PS$ <p>b) Con $PSCl_3$ y exceso de catalizador:</p> $C_6H_6 \text{ ANH.} + PSCl_3 \xrightarrow[\updownarrow]{AlCl_3 \text{ ANH.}} \phi_3PS$ <p style="text-align: center;">t = 8 hrs.</p> <p>Otros catalizadores efectivos son $AlBr_3$ y $EtAlCl_2$</p> <p>c) Con P_4S_{10} y exceso de catalizador:</p> $C_6H_6 \text{ ANH.} + P_4S_{10} \xrightarrow[\updownarrow]{AlCl_3 \text{ ANH.}} \phi_3PS$ <p style="text-align: center;">$C_6H_6 \text{ SUST.}$</p> | <p>Rend. 71% Ref. 28</p> <p>Rend. 85% p. f. 159°C Ref. 29</p> <p>Ref. 65</p> |
| <p>B. A PARTIR DE REACTIVOS DE GRIGNARD CON P_2S_5, P_2S_5, P_4S_3 Y P_4S_{10}.</p> <p>a) Con P_2S_5 y $RMgX$:</p> | |



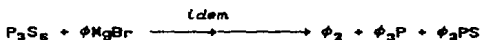
| R | % |
|----------------|-------------|
| Et- | 38 |
| φ- | 57 |
| Me- | p. f. 105°C |
| Rend. muy bajo | |
| Ref. 67 | |

b) Con P_4S_3 y $RMgX$:



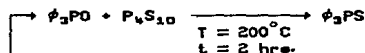
Rend. bajo
Ref. 68

c) Con P_3S_5 y $RMgX$:



Rend. bajo
Ref. 68

d) Una variación es con P_4S_{10} y ϕ_3PO :

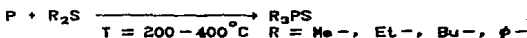


Rend. 83%
Ref. 33

REACCIÓN DE
VITTIÖ

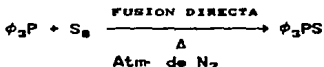
C. A PARTIR DE FOSFORO Y AZUFRE ELEMENTAL Y ϕ_3P . Y EN ALGUNOS CASOS CON OTROS REACTIVOS:

a) Con R_2S y P :

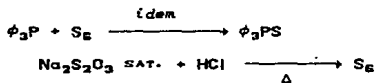
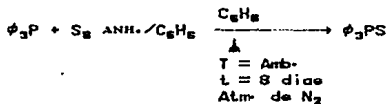


Ref. 69

b) Con ϕ_3P y S :



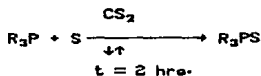
Ref. 70



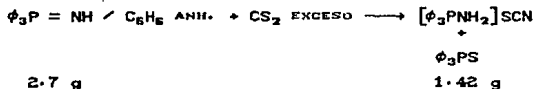
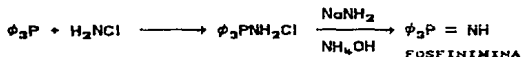
c) Con azufre y complejos de fosfina:



d) Con triarilfosfinas y azufre en disulfuro de carbono:



e) A partir de trifenilfosfinimina con disulfuro de carbono.



Estudio de U.V.
 Ref. 71
 p. f. 103 °C
 Estudio Cine-
 tico
 $K_{vel.} = 7.54 \times 10^{-4}$
 l/molseg
 Refs. 72, 73

Ref. 72

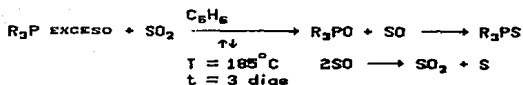
Se obtiene
 como subpro-
 ducto
 Ref. 74

| R | p. f. |
|----------------|--------|
| 2-Me ϕ - | 103 °C |
| 3-Me ϕ - | 156 °C |
| 4-Me ϕ - | 185 °C |
| 4-MeO ϕ - | 109 °C |

Rend. 83%
 Refs. 75, 76

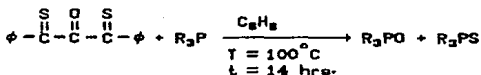
Ref. 77
 p. f. 159-60 °C

f) Con triarilfosfina y dióxido de azufre:



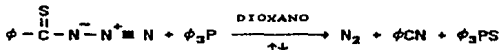
p. f. $180^\circ C$
Ref. 78

g) Por reacción del 2-Oxo-1,3-ditio-1,3-difenil propano.



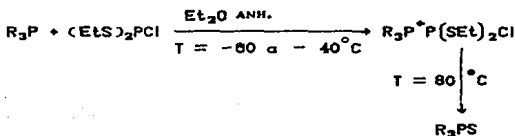
Ref. 79
R = MeO⁻, Me₂N⁺
y ϕ

h) Por descomposición de tioazidas con trifenilfosfina:



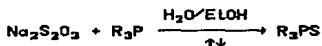
p. f. $159^\circ C$
Ref. 80

i) Con ditiofosfocloridito de dietilo y R₃P:



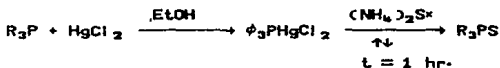
Rend. 61%
Ref. 81

j) Reacción de fosfinas con tiosulfato de sodio:



R %
 ϕ 70
Me 92
Ref. 82

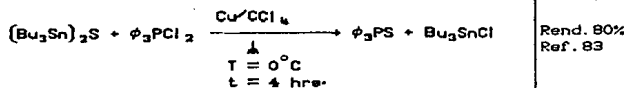
k) Por formación intermedia de un aducto y reacción posterior con polisulfuro de amonio:



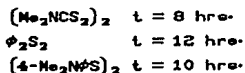
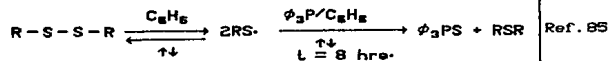
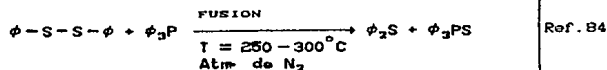
R = ϕ
p. f. $161^\circ C$
Rend. 80%
Ref. 15

D. A PARTIR DE COMPUESTOS CON ENLACES ACTIVOS EN SULFUROS Y DISULFUROS CON FOSFINAS.

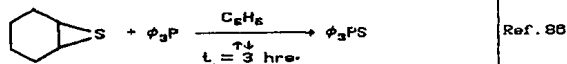
a) De sulfuros organoestaño con cobre:



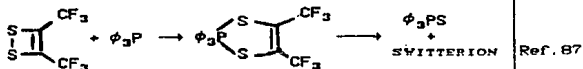
b) Desulfuración de disulfuros:



c) A partir de anillos de tres miembros con azufre



d) A partir de ditietos:

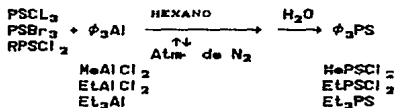


e) A partir de 5-Alcoxi-1,2,3,4-tiazoles:



E. CON TRIHALOGENUROS DE FOSFORO SOBRE COMPUESTOS ORGANOMETALICOS:

a) Sustitución en $PSCl_3$ con R_3Al :



p. f. $157-8^\circ C$

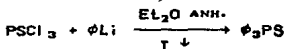
p. eb. $63-70^\circ C$

p. eb. $64-8^\circ C$

p. f. $93^\circ C$

Ref. 89

b) Con tiorcluro de fósforo y fenil-litio:



Rend. 80%

Ref. 90

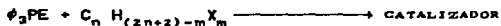
3.2.- USOS Y APLICACIONES DE SULFUROS DE TRIARILFOSFINAS.

Al igual que las fosfinas y los óxidos, los sulfuros de las fosfinas tienen aplicaciones muy similares. En la tabla 4 se resumen algunos de los usos más importantes como ligandos para la formación de complejos, constituyentes de formulaciones de insecticidas y fungicidas, catalizadores en diferentes procesos, etc.

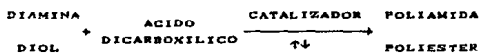
TABLA 4

| | |
|---|-------------------------|
| <p>A. FORMACION DE COMPLEJOS:</p> | |
| $MCl_E + L \longrightarrow MCl_E L$ <p>M = METAL DE TRANSICION</p> <p>L = $(Me_2N)_2SO$ $(Me_2N)_3PS$ ϕ_3PS</p> | <p>Refs. 91, 93, 95</p> |
| $MI_2(CO)_2(CNMe)_2 + \phi_3PE \longrightarrow MI_2(CO)_2(\phi_3PE)_2$ <p>E = O, S</p> | <p>Ref. 92</p> |
| <p>Con ligandos mixtos:</p> | |
| $\begin{matrix} (4-Me\phi)_3PE \\ + \\ CdX_2 \end{matrix} \longrightarrow [CdXSePC(4-Me\phi)_3]_n (SPC(4-Me\phi)_3)_{3-n}]^{2+}$ <p>E = S, Se</p> | <p>Ref. 94</p> |
| $\phi_3PS + \text{HALOGENUROS DE METALES DE TRANSICION} \longrightarrow \begin{matrix} MCl_2(\phi_3PS)_2 \\ MCl(\phi_3PS)_3 \\ MCl_3(\phi_3PS) \\ MCl_2(\phi_3PS) \end{matrix}$ | <p>Refs. 96, 97</p> |

c) Síntesis de compuestos aromáticos poliamida-
poliester:

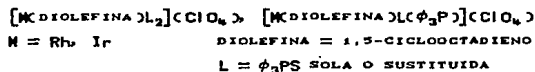


E = O, S n ≥ 1 m ≥ 3 X = HALOGENO

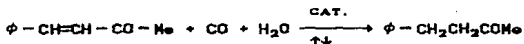


Ref.100 Pat.

d) Como catalizadores para reducción catalítica
homogénea:



Ref.101



Ref.102

D. COMPUESTOS CON ACTIVIDAD INSECTICIDA.

Compuestos del tipo RCR'OXPSX

| X | R | R' | p. eb. |
|----|--------------|------|-----------|
| Br | Me | i-pr | 73-4 °C |
| Br | Me | Bu | 135-8 °C |
| Cl | 4-Cl- ϕ | Et | 108-10 °C |
| Cl | 4-F- ϕ | Et | 101-5 °C |

Ref.103

4.- ESPECTROMETRIA DE MASAS DE SULFUROS DE TRIARILFOSFINAS.

Estudios muy variados, algunos involucrando técnicas espectroscópicas, se han realizado sobre la fosfina y algunos de sus derivados.

Miller¹⁰⁴, realizó uno de los primeros trabajos sobre fragmentaciones inducidas por impacto electrónico para la trifenilfosfina, propuso algunas reacciones de descomposición para este compuesto. Este trabajo está de acuerdo con otro, tal vez más importante, el estudio por espectrometría de masas tanto de la trifenilfosfina como de algunos de sus derivados (Fig.1), el cual es reportado por Dudley³.

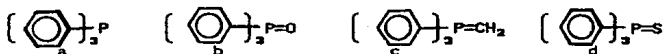


Figura 1

En este estudio se reporta el comportamiento, que por impacto electrónico presenta: la trifenilfosfina (a), el óxido de trifenilfosfina (b), el metiltriphenilfosforano (c), así como del sulfuro de la trifenilfosfina (d). Este trabajo se efectuó apoyándose en la técnica de marcado isotópico con deuterio de los compuestos mencionado excepto para 1d. Algunas de estas reacciones, presentaron el fenómeno de "scrambling" dentro de los anillos marcados isotópicamente.

De esta manera se obtienen evidencias para apoyar la propuesta de un patrón de fragmentación en el cual el proceso de descomposición principal ocurre con la formación de iones fosfafluorenilo (dibenzofosfolonio Fig. 2), que contienen fósforo tri- o pentavalente.

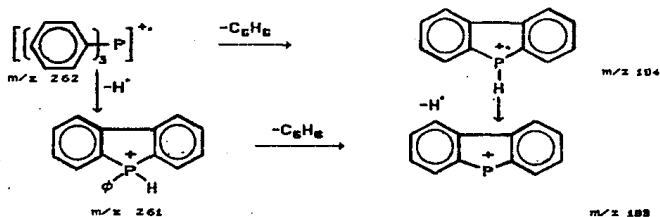


Figura 2

Posteriormente, Gómez-Lara¹⁰⁵ y colaboradores, reportaron una investigación sobre trifenílfosfinas monosustituidas; la espectrometría de masas de tri-*orto* y *para*-tolilfosfinas, así como de la tri-*orto* y *para*-anisilfosfinas. Determinándose que la fragmentación de las fosfinas *orto*-sustituidas se realiza de una manera diferente a la de las especies *para*-sustituidas. El fraccionamiento del ión molecular proporciona, en la mayoría de los casos la formación de anillos de cinco miembros que contienen al heteroátomo.

Para 1975, G. Cauquis¹⁰⁶, reporta un estudio sobre algunos compuestos sulfurados (Fig.3), difeniltiofosforanos.

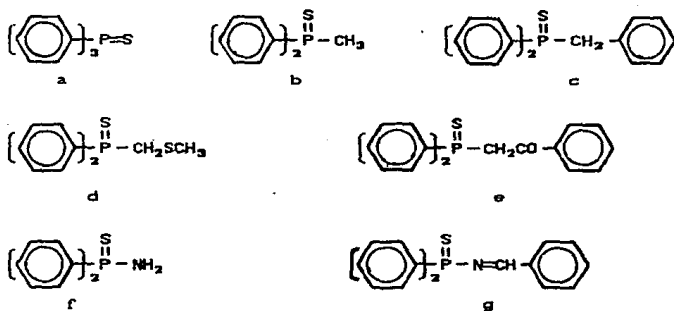


Figura 3

La composición de los fragmentos producidos por impacto electrónico, fue determinada por alta resolución, lo cual permitió la elucidación de su mecanismo de fragmentación. Los patrones definidos para los compuestos 3a, 3b, 3e, y 3f, están caracterizados por una significativa migración del grupo fenilo o metilo del fósforo al azufre.

Al igual que autores anteriores, presentan evidencias de la formación de iones heterocíclicos de cinco miembros, además en los compuestos sulfurados, los iones representados en la figura 4.



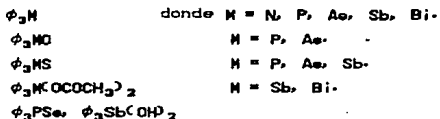
Figura 4

Varios investigadores¹⁰⁷⁻⁹, han reportado espectros de masas de trifenilfosfina y de trifenilderivados de arsénico, antimonio y bismuto. Sin embargo, no se habían realizado intentos de

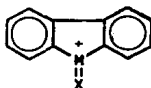
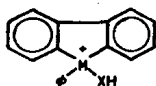
investigar sobre el espectro de masas, los efectos de los sustituyentes en el anillo aromático; no es hasta 1978 que Spalding¹¹⁰ reporta un estudio de espectrometría de masas de compuestos trifenil y tri-orto, meta y para-tolil derivados de los elementos fósforo, arsénico, antimonio y bismuto.

Los isómeros meta y para mostraron un comportamiento muy similar y difieren significativamente de los orto-derivados. Las diferencias pueden ser, en mayor parte, atribuidas a efectos estéricos en los orto-isómeros, estos producen más iones que los meta y para-derivados; además el número de iones disminuye relativamente en la siguiente relación: P>As>Sb>Bi.

Por otro lado, Glidewell¹¹¹, como parte de un estudio general de varios derivados de fósforo (V), reporta la espectrometría de masas de algunos compuestos como los indicados a continuación:



Además observó que en la trifetilamina y trifetilfosfina, el ión molecular [ϕ_3M^+] corresponde al pico base y que se presentan, entre otros, iones de tipo heterocíclicos ya mencionados. Específicamente en los compuestos ϕ_3MX , (M = P y X = O, S, Se) se presentan iones de los cuales su estructura asignada, se representa en la figura 5.



donde M = P
X = O, S
Se.

Figura 5

Uno de los trabajos, sobre el tema más recientemente reportado es el de Marshall⁵, quien realizó su investigación sobre compuestos tris-(4-alkilaryl)fosfinas y sus respectivos óxidos, representados en la figura 6.

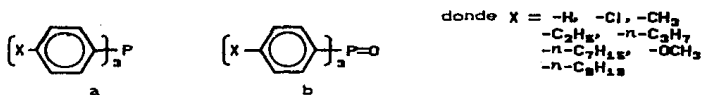


Figura 6

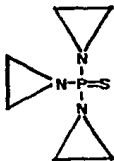
De su espectro de masas, se observa que todas las fosfinas (6a) dan el ión molecular como el pico base, excepto cuando los grupos fenilo no están sustituidos en la posición *para* (cuando X = H); para los óxidos (6b) el pico base es [M-H]⁺, con una excepción (cuando X = n-C₈H₁₇) donde [M]⁺ es el ión mas abundante.

De todos los estudios presentados en esta revisión es notable la semejanza en varios aspectos con los resultados obtenidos por Dudley y sus colaboradores.

Es importante resaltar el hecho evidente que en la literatura química, no hay una amplia información sobre espectrometría de masas de los sulfuros de trifenilfosfina sustituida en posiciones *orto*, *meta* y *para*.

5.- SULFURO DE TRIS-(1-AZIRIDINIL) FOSFINA : THIOTEPA.

Este compuesto merece una mención especial, es un miembro importante del grupo de compuestos R_3PS , tema del presente trabajo, donde R = radical aziridinilo:



- N, N', N''-TRIETILENIOFOSFORAMIDA.
- o SULFURO DE TRIS-(1-AZIRIDINIL)-FOSFINA.
- o FOSFINOTIOILIDIN-1,1',1''-TRIS (CAZIRIDINA)

De su nombre original en inglés, N, N', N''-TRIETHYLENETHIOPHOSPHORAMIDE, se derivó su nombre trivial: THIOTEPA.

A. ACTIVIDAD ANTINEOPLASICA O ANTI-CANCERIGENA.

En el principio de la década de los años cincuentas, se empezó a estudiar las propiedades de este compuesto, antes se habían realizado varios estudios pero sin contener azufre.

Una gran variedad de estudios se le han hecho desde ese entonces, desde que se le descubrieron propiedades antineoplásicas, o sea que posee actividad anticancerígena. Se hicieron varios estudios comparativos de su actividad citotóxica¹¹²⁻⁹ con otros compuestos o agentes quimioterapéuticos de la época como: Dietilfosforamida, Trietilfosforamida, 6-Mercaptopurina, Hidrocortizona, Aminopterina, L-Asparaginasa.

5-Fluoruracilo, etc. Estos trabajos se realizaron *in vitro* e *in vivo* sobre tumores o adenocarcinomas mamarios inducidos, cerebrales, leucemia linfóide y mielóide en ratas y ratones.

De todos los experimentos, la Thiotepa junto con algunos otros demostró una gran actividad antineoplásica. Algunos de los más extensos son: a) los de Sugiura¹²⁰, quien probó 100 compuestos diferentes como agentes quimioterapéuticos sobre 3 tipos de tumores inducidos; los compuestos que usó son del tipo de las Etileniminas, Fosforamidas, Pteridinas, Carbamatos, Purinas, Pirimidinas, Esteroides, Hormonas, Enzimas, Antibióticos, Sales Inorgánicas y otros. b) los de Hanning¹²¹, quien describe la estructura y efectos fisiológicos de ciertas drogas de nombre trivial como: Dimítan, Mitómen, Trimitán, Leukeran, Dopan, Endoxan, Mileran, Actinomicina, Patulina, Azaserina, Fluoruracilo y Tiofosil o Thiotepa, los cuales inhiben la proliferación de células cancerosas.

Tanto fue el auge de este compuesto que para el año de 1980, la compañía Sumitomo Chemical Ind.¹²², lanzaron al mercado las primeras presentaciones farmacéuticas de la Thiotepa y sustancias análogas sin pérdida de su capacidad anticancerígena.

B. OTRAS APLICACIONES IMPORTANTES.

Muchos estudios se han realizado sobre la Aziridina sola, pero debido a la creciente importancia que adquirió la Thiotepa, estudios similares se han efectuado sobre ella; se ha encontrado que es usada como:

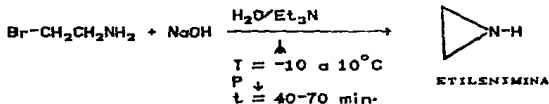
a) CONSTITUYENTE EN LA FORMULACION DE POLIMEROS PROTECTORES.

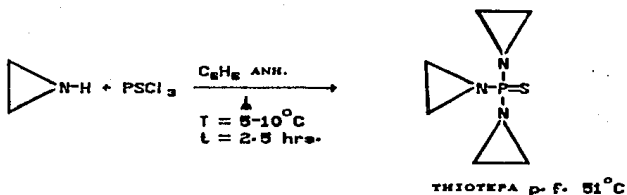
Algunas ilustraciones sobre este punto son las de Zumida¹²³, quien patentó un tratamiento para fibras textiles, para impartirles propiedades contra agua y encogimiento; las de Reeves¹²⁴⁻⁵, y la Dow Chemical Co.¹²⁶, quienes patentaron el uso de la Thiotepa y de su óxido, tratadas con aminocompuestos como urea, etilendiamina, hidrazina, fenilendiamina, etc.; para la formación de resinas de alta resistencia a las llamas, inclusive al fuego así estos compuestos imparten tales propiedades al material tratado con ellos como fibras textiles, artículos moldeados, recubrimientos, pinturas, papel, etc. En términos generales la combustibilidad del material es reducida.

b) COMO ADHESIVO O PLASTIFICANTE. Es muy utilizada la Thiotepa como constituyente en la vulcanización del hule de butadieno carboxiterminado¹²⁷.

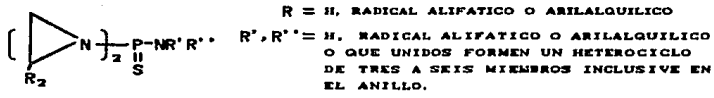
C. METODOS DE OBTENCION.

El agente antineoplásico Thiotepa es en general, preparado por la generación in situ del precursor etilenimina a partir de β -haloetilamina¹²⁸⁻⁹:





Otros autores como Kuh y Seeger¹²⁰, obtuvieron compuestos de fórmula general:



Así como Sosnovsky y colaboradores¹²¹, sintetizaron compuestos del tipo:



Observaron que si se sustituye R' por grupos diferentes al Aziridino, bajaba la actividad anticancerígena.

De este breve resumen, se deduce que la Thiotepa es un compuesto de una aplicación muy versátil, que por lo consiguiente brinda un campo muy fértil para la investigación.

6. - POLISULFURO DE SODIO.

Varios estudios se han realizado sobre la formación de los polisulfuros alcalinos, especialmente los de Na y K, así como para tratar de determinar su estructura. De ello han surgido aciertos, incongruencias o contraposiciones entre varios investigadores.

Las investigaciones al respecto, se pueden englobar en los siguientes puntos:

A. PREPARACION DE POLISULFUROS A PARTIR DE SOLUCIONES.

a) POR ACCION DEL S SOBRE Na_2S EN ALCOHOL ACUOSO.

De los primeros trabajos sobre este punto, es el de Schöne¹³², quien en 1867 reportó la obtención de $\text{Na}_2\text{S}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y de $\text{Na}_2\text{S}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, a partir de exceso de S con Na_2S acuoso y cristalización de alcohol. Posteriormente en 1873, Filhol¹³², intentó un estudio similar pero fracasó.

Böttger¹³², describió en 1884 la formación de cuatro polisulfuros: el $\text{Na}_2\text{S}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, por medio de la mezcla de cantidades calculadas de S en solución acuosa alcohólica de Na_2S .

Bloxam¹³², en 1900 expone que tales polisulfuros debían de estar contaminados por tiosulfato y presume haber preparado un supuesto $\text{Na}_2\text{S}_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ por la acción de S sobre NaHS acuoso en corriente de H_2S .

En 1905, Küster y Heberlein¹³² determinaron la solubilidad de S en soluciones acuosas de Na_2S sin aislar algún producto sólido, pero presentaron evidencias de que se forma una mezcla de polisulfuros y que un equilibrio complejo existe entre ellos.

además de dar indicios de que el tetrasulfuro se caracteriza por una estabilidad particular.

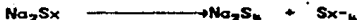
Mediante un estudio de regla de fases del sistema S - Na₂S en agua-alcohol, en 1903 Miller y Kenrick¹²², al igual que Pearson y Robinson¹²², estuvieron de acuerdo en la formación de los hidratos di, tri, tetra y pentasulfuros. Así confirmaron los trabajos de Böttger y de Schöne, y difieren de las apreciaciones de Bloxam.

b) POR ACCION DE S SOBRE Na₂S EN NH₄OH ACUOSO.

En 1931 Zintl¹²³ y colaboradores reportaron la formación de Na₂S₂, Na₂S₃, Na₂S₄, Na₂S₅, Na₂S₆, Na₂S₇ a partir de la acción de S sobre solución de Na₂S en NH₄OH acuoso.

c) POR ACCION DEL S SOBRE SOLUCIONES DE NaHS.

En una serie de experimentos de Rule y Thomas¹²⁴, donde disolvieron varias proporciones de S sobre una misma concentración de NaHS en alcohol anhidro, determinaron por análisis gravimétrico posterior, la presencia de Na₂S₂ y Na₂S₆ puros y anhidros. El Na₂S₂ es estable, pero tal parece que el Na₂S₆ es el producto más estable en estas condiciones sobre un variado rango de uso del S; aunque dieron evidencias de la posible formación de polisulfuros mayores, que probablemente por calentamiento, aire o luz se descompongan según:



En esto parece que estuvieron de acuerdo con Küster y Heberlein.

B. PREPARACION DE POLISULFUROS POR METODOS SECOS.

a) REACCION ENTRE S Y Na₂CO₃ o NaOH.

Trabajos antiguos presentaron que algunos polisulfuros no

identificados, fueron preparados por la acción de S sobre óxidos metálicos calientes, hidróxidos o carbonatos¹³⁵.

Algunos otros mencionaron que la ligera presencia de agua, produce sulfato o tiosulfato¹³⁵.

b) ACCION DE Na SOBRE S.

La preparación de polisulfuros por la acción de sodio metálico sobre el S fundido, fue ensayado por varios autores¹³⁵. El método no resultó satisfactorio debido a lo violento de la reacción y a la contaminación por oxidación.

Un proceso más conveniente fue el de Locke y Austell¹³⁵, quienes hicieron reaccionar los elementos Na y S en tolueno anhidro obteniéndose una mezcla de tetrasulfuro y trisulfuro en mayor proporción; otros autores indicaron que en estas condiciones solamente el trisulfuro es obtenido.

Investigaciones posteriores como las de Draves y Tartar¹³⁵, y de Pearson y Robinson¹³², indicaron la presencia de Na_2S_2 , Na_2S_3 y Na_2S_4 en tolueno caliente. Bergstrom¹³⁷, similarmente hizo reaccionar una barra de S previamente pesada y la suspendió en una solución de NH_4OH conteniendo un peso determinado de Na, sus resultados indicaron la existencia del mono, di y tetrasulfuro de sodio, este último el más alto en estas condiciones.

Actualmente existen patentes como la de Bittner¹⁴², donde obtienen en reactores a alta presión y temperatura, diferentes polisulfuros a partir de cantidades variables de Na y S.

C. ESTUDIO DEL SISTEMA $Na_2S - S$.

Este sistema fue estudiado por Rule y Thomas¹³⁶, mediante la determinación de curvas del punto de congelación y medición del

peso molecular de aquellos compuestos los cuales pueden ser obtenidos en estado sólido y puro. Así manifiestan la alta estabilidad del disulfuro, la presencia e inestabilidad del trisulfuro, el tetrasulfuro como compuesto estable y la presencia del pentasulfuro.

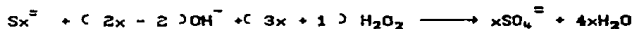
D. ANALISIS DE POLISULFUROS.

a) DETERMINACION GRAVIMETRICA.

Pearson y Robinson¹³², determinaron el contenido total de S, a partir de una cantidad previamente pesada del polisulfuro puro; se disuelve en agua y se le agrega NaOH y Br₂; así el sulfato formado es determinado gravimétricamente como BaSO₄. El S polisulfuro y el Na son determinados a partir de la misma muestra: 1) Se adiciona un ligero exceso de H₂SO₄, se calienta para precipitar el S formado, se enfría, filtra y lava meticulosamente, posteriormente se seca y se pesa. 2) al filtrado obtenido se concentra y luego se evapora a sequedad en un crisol y se determina como Na₂SO₄.

b) POR VALORACION EN SOLUCION.

Fehér y Berthold¹³⁹, prepararon el Na₂S₂, Na₂S₄ y Na₂S₅ en estado puro según técnicas ya reportadas; realizaron la valoración de S total en una alícuota de una muestra pura del polisulfuro en solución acuosa a la cual se le añadió un determinado volumen de NaOH 0.1 N. y un poco de H₂O₂, así:



Eliminando el exceso de H₂O₂ y por titulación del excedente del NaOH, así determinaron que 1 ml. de NaOH 0.1 N = 1.603 mg. de polisulfuro.

Además sus análisis por difracción de rayos X, determinaron la

existencia formal de Na_2S_2 , Na_2S_4 y Na_2S_5 ; el Na_2S_3 no existe como compuesto definido.

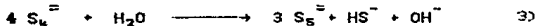
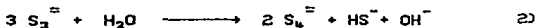
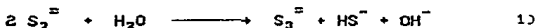
c) ESTUDIOS ELECTROQUIMICOS.

Análisis de tipo electroquímico han sido realizados por D. Peschansk y G. Valensi¹³⁹, así como por Maronny¹⁴⁰, en disoluciones de S sobre soluciones acuosas de Na_2S ; por medio de la medición de pH, potenciales redox, concentración total de S, determinaron la concentración del tiosulfato, hidrosulfuro, el monosulfuro y la distribución del S en el Na_2S_x , donde $x = 1 - 5$.

Cloke¹⁴¹, realizó estudios similares, pero sus resultados son un poco diferentes, pues proporciona más datos, e indica la presencia del hexasulfuro Na_2S_6 .

d) ESTUDIOS TERMOMÉTRICOS.

Más recientemente en 1987, Stahl y Jordan¹⁴³, por medio de curvas de valoración termométricas (entalpogramas) por separado de Na_2S , Na_2S_4 , y de mezcla de HS^- y polisulfuros S_x^{2-} , utilizando la reactividad del "switterion" p-hidroximercuribenzoato (pHMB) y las características propiedades de base de Lewis de los aniones sulfurados. Determinan las constantes de equilibrio de las reacciones 1, 2 y 3:



Además de varios cálculos y juiciosas consideraciones termoquímicas, hacen el análisis de entidades como: HS^- , S^{2-} , S_2^{2-} , S_3^{2-} , S_4^{2-} y S_5^{2-} en solución acuosa en presencia de NaOH .

De todos los estudios reportados sobre los polisulfuros de

sodio, ninguno se ha hecho para una mezcla total de ellos. Por otro lado es importante denotar que no hay en la literatura química reportado el uso de algún polisulfuro alcalino para la obtención de derivados sulfurados de las triarilquini o triarilfosfinas.

III. PARTE EXPERIMENTAL

En los casos necesarios, las fosfinas originales se purificaron mediante cromatografía en columna (CC) usándose sílica gel 80 (70-230 mesh) Merck y un sistema *n*-hexano/AcOEt (80:20) como eluyente.

La pureza de los reactivos y el transcurso de las reacciones se determinó mediante cromatografía en capa fina (CCF), usando cromatofolios de sílica gel 80 F₂₅₄ Merck y un sistema *n*-hexano/AcOEt (90:10) como eluyente y vapores de yodo como revelador.

Los productos se caracterizaron por métodos espectroscópicos tradicionales: la Resonancia Magnética Nuclear Protónica (RMN ¹H), en un espectrómetro Varian EM-390; la Espectrometría de Masas (EMIE) mediante un espectrómetro de masas Hewlett Packard 5985 B GC/MS, usando la técnica de impacto electrónico e introducción directa a 70 eV y 230 °C en la cámara de ionización.

OXIDO DE TRIFENILFOSFINA^{3,14,18}. 100 mg de la trifenilfosfina purificada se disuelven en EtOH y se le añade 5 ml de H₂O₂ al 30% y 0.5 ml de NaOH al 10%. La mezcla de reacción se somete a agitación magnética sobre un baño maría a 70 °C durante dos horas. Después de enfriar, el óxido de trifenilfosfina se filtra y recristaliza de AcOEt/éter de petróleo.

SULFURO DE TRIFENILFOSFINA⁷⁰⁻⁶. 100 mg de la trifenilfosfina pura se disuelven en Bz puro, en presencia de 50 mg de azufre bajo atmósfera de N₂. La mezcla de reacción se agita magnéticamente siguiéndose el desarrollo de la reacción mediante CCF (SiO₂, n-hexano/AcOEt 80:20). El producto se separa y purifica por CC usando el mismo sistema de elución.

REACTIVO DE Na₂(S)_x^{182,8}. Esta disolución se prepara a partir de 10 g de Na₂S y 2 g de azufre, los cuales se disuelven en agua destilada aforándose a 50 ml.

SULFURO DE TRIFENILFOSFINA, METODO ALTERNO CON Na₂(S)_x. 150 mg de la trifenilfosfina pura se disuelven en una mezcla de Me₂CO/MeOH (90:10), agitándose magnéticamente y posteriormente se añaden 3 ml del reactivo de Na₂(S)_x. Toda la operación se realiza en un sistema abierto y a temperatura ambiente, formándose así un producto cristalino el cual se filtra y recristaliza de Me₂CO/MeOH.



IV RESULTADOS

Todos los datos concernientes a la obtención de los sulfuros de arilfofina mediante el uso del polisulfuro de sodio, se presentan en la tabla 5. La reacción efectuada fue:



La información sobre la espectrometría de masas y de RMIII¹ están resumidas en las tablas 6 y 7 respectivamente. El patrón de fragmentación asner el propuesto se presenta en el esquema 1.

TABLA 5
SULFUROS DE ARILFOFINA OBTENIDOS CON POLISULFURO DE SODIO.

| | Producto ^a | Rendimiento | Tiempo (min) | p. f. (°C) |
|---|---|-------------|--------------|------------|
| 1 | $\phi_3P=S$ | 98 | INMEDIATO | 157-8 |
| 2 | <i>o</i> -Me $\phi_2P=S$ | 98 | 1 | 157-9 |
| 3 | <i>m</i> -Me $\phi_2P=S$ | 97 | 1 | 152-4 |
| 4 | <i>p</i> -Me $\phi_2P=S$ | 98 | 1 | 158-8 |
| 5 | <i>o</i> -MeO $\phi_2P=S$ | 95 | 1 | 236-8 |
| 6 | <i>p</i> -MeO $\phi_2P=S$ | 96 | 1.5 | 108-9 |
| 7 |  | 20 | 1 GOTAS 1 | 188-90 |
| | | 30 | 2 GOTAS 1 | |
| | | 40 | 3 GOTAS 1 | |
| | | 20 | 4 GOTAS 1 | |
| | | 0 | 5 GOTAS 1 | |
| 8 |  | 20 | 1 GOTAS 1 | 227-9 |
| | | 30 | 2 GOTAS 1 | |
| | | 50 | 3 GOTAS 1 | |
| | | 70 | 4 GOTAS 1 | |
| | | 100 | 5 GOTAS 1 | |

a. TODAS LAS REACCIONES SE EFECTUARON BAJO CONDICIONES DE TEMPERATURA AMBIENTE.

b. VOLUMEN DE REACTIVO DE POLISULFURO DE SODIO.

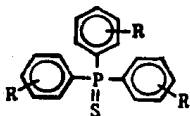
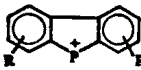
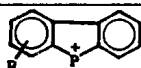









TABLA 6 DATOS DE LA ESPECTROMETRIA DE MASAS.

| IONES | R= | | | | | |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | H | o-Me | m-Me | p-Me | o-OMe | p-OMe |
| | m/z (%) | m/z (%) | m/z (%) | m/z (%) | m/z (%) | m/z (%) |
| a M^{1+} | 294 (100) | 336 (81) | 336 (100) | 336 (100) | 384 (100) | 384 (42) |
| b $[M^+ - H]$ | 293 (50) | 335 (25) | 335 (75) | 335 (66) | 303 (5) | 383 (3) |
| c $[M^+ - Me]$ | --- | 321 (100) | 321 (3) | 321 (1) | --- | --- |
| d $[M^+ - OMe]$ | --- | --- | --- | --- | 353 (18) | 353 (1) |
| e $[M^+ - S]$ | 202 (10) | 304 (5) | 304 (10) | 304 (12) | 352 (5) | 352 (4) |
| f $[M^+ - SH]$ | 201 (9) | 303 (7) | 303 (18) | 303 (20) | 351 (7) | |
| g | 217 (5) | 245 (5) | 245 (4) | 245 (5) | 277 (4) | --- |
| g' | 217 (5) | 245 (5) | 245 (4) | 245 (5) | 277 (4) | --- |
| h | 215 (10) | 243 (4) | 243 (6) | 243 (7) | 275 (3) | 275 (4) |
| i | 185 (35) | 213 (51) | 213 (51) | 213 (40) | 245 (24) | 245 (100) |

TABLE 6 CONTINUACION.

| IONES | R= | | | | | |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | H | o-Me | m-Me | p-Me | o-OMe | p-OMe |
| | m/z (%) | m/z (%) | m/z (%) | m/z (%) | m/z (%) | m/z (%) |
|  j | 183 (75) | 211 (40) | 211 (40) | 211 (40) | 243 (5) | 243 (8) |
|  k | 183 (75) | 197 (20) | 197 (12) | 197 (14) | 213 (12) | 213 (6) |
|  l | 152 (20) | 180 (12) | 180 (5) | 180 (5) | 212 (5) | 212 (1) |
|  m | 140 (5) | 154 (5) | 154 (4) | 154 (4) | 170 (10) | 170 (6) |
|  n | 139 (40) | 153 (35) | 153 (20) | 153 (18) | 169 (14) | 169 (5) |
|  o | 107 (40) | 121 (28) | 121 (8) | 121 (9) | 137 (78) | 137 (3) |
|  p | 141 (5) | 155 (2) | 155 (2) | 155 (2) | 171 (8) | 171 (5) |
|  q | 109 (20) | 123 (10) | 123 (8) | 123 (8) | 139 (20) | 139 (18) |
|  r | 108 (12) | 122 (10) | 122 (5) | 122 (4) | 138 (30) | 138 (10) |
| aromáticos | - | - | - | - | - | - |

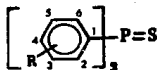
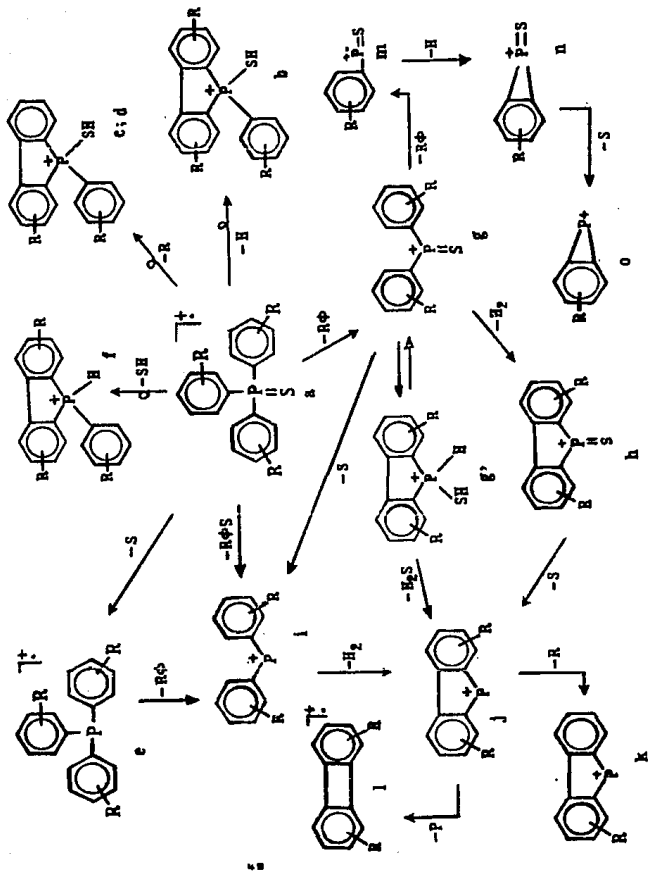


TABLA 7
 RMN H^1 DE LOS SULFUROS DE TRIARIL FOSFINA
 CONSTANTES DE DESPLAZAMIENTO (δ : ppm)
 Y DE ACOPLAMIENTO QUIMICO (J: Hz).

| | Producto | Asignaciones |
|---|---------------------------|---|
| 1 | $\phi_3P=S$ | 7.7 mc (3H: C_6H_5) |
| 2 | <i>o</i> -Me $\phi_3P=S$ | 2.3 s (3H: Me-2), 7.3 mc (3H: H-3, H-4, H-5), 7.6 dd (1H: J _{6,5} =3 Hz, J _{6,4} =3 Hz, H-6) |
| 3 | <i>m</i> -Me $\phi_3P=S$ | 2.3 s (3H: Me-3), 7.2 ddssp/ddd (2H: J _{5,4} =9 Hz, J _{5,6} =9 Hz y J _{4,5} =9 Hz, J _{4,2} =3 Hz, J _{4,6} =3 Hz; H-5, H-4), 7.5 ddssp/ddd (2H: J _{2,4} =3 Hz, J _{2,6} =3 Hz y J _{6,5} =0 Hz, J _{6,4} =3 Hz y J _{6,2} =3 Hz; H-2, H-6) |
| 4 | <i>p</i> -Me $\phi_3P=S$ | 2.35 s (3H: Me-4), 7.5 ddssp/dd (2H: J _{2,6} =3 Hz y J _{2,3} =9 Hz, J _{3,2} =9 Hz y J _{3,5} =3 Hz; H-2, H-6), 7.25 dd (2H: J _{3,2} =9 Hz y J _{3,5} =3 Hz, J _{5,6} =9 Hz y J _{5,3} =3 Hz; H-3, H-5) |
| 5 | <i>o</i> -MeO $\phi_3P=S$ | 3.5 s (3H: MeO-2), 6.9 dd (1H: J _{3,4} = 8 Hz y J _{3,5} = 2 Hz; H-3), 7.3 ddd-sp (1H: J _{4,3} =8 Hz, J _{4,5} =8 Hz y J _{4,6} =2 Hz; H-4), 6.8 ddd-sp (1H: J _{5,4} =8 Hz, J _{5,3} =2 Hz y J _{5,6} =9 Hz; H-5), 7.7 dd (1H: J _{6,5} =9 Hz y J _{6,4} =3 Hz; H-6) |
| 6 | <i>p</i> -MeO $\phi_3P=S$ | 3.8 s (3H: MeO-4), 7.5 ddssp/dd (2H: J _{2,6} =2 Hz, J _{2,3} =8 Hz y J _{3,2} =9 Hz, J _{3,5} =3 Hz; H-2, H-6), 6.8 dd (2H: J _{3,2} =8 Hz y J _{5,6} =9 Hz) |

s = señal simple, d = señal doble, dd = señal doble de doble, ddd =
 señal doble de doble de doble, mc = señal múltiple compleja, sp =
 señal sobrepuesta, ssp/ = señal sobrepuesta con.

ESQUEMA 1 PATRON DE FRAGMENTACION.



V. DISCUSION.

De los resultados planteados en la tabla S. se observa que la formación de los sulfuros de arilfosfina respectivos, se llevó a cabo en condiciones suaves con tiempos de reacción cortos y altos rendimientos.

Estos resultados son alentadores y están en contraste con investigaciones anteriores como las de Bartlett y Meguerian⁷²⁻³, quienes determinaron la constante de velocidad de la reacción entre la trifenilfosfina y azufre en benceno bajo atmósfera de nitrógeno; concluyeron que esta reacción se desarrolla por medio de un desplazamiento nucleofílico subsecuente de S sobre S, iniciado por el ataque de la fosfina básica, abriendo el anillo octamérico del S₈ a un ión dipolar, el cual actúa en una serie de reacciones complementarias con más trifenilfosfina. Determinaron también que el paso lento de la reacción es precisamente la apertura del S₈ cíclico y que la velocidad se aumenta por efecto de sustituyentes electrodonadores en el anillo aromático de la trifenilfosfina y también por efecto de disolventes polares o ionizantes.

Investigaciones de otros autores⁷²⁻³, que realizaron la obtención de los sulfuros de arilfosfina a partir de las fosfinas con compuestos con enlaces activos como sulfuro de ciclohexeno, ditietos, disulfuros orgánicos etc. Estos investigadores obtuvieron rendimientos aceptables pero utilizaron condiciones más fuertes en tiempo y temperatura.

Se deduce que estos compuestos cíclicos tensionados o disulfuros lineales, están más activados o son más reactivos que el

S_8 neutro en benceno.

Sobre la formación del polisulfuro, varios investigadores¹³²⁻⁶, apoyan la idea de que en la molécula de un polisulfuro dos átomos de azufre están en un estado diferente de combinación o al menos en un comportamiento diferente al resto de la molécula. Esto se hace evidente aquí al efectuarse rápidamente la reacción sobre las arilfosfinas indicando que los extremos del polisulfuro están activados, continuándose inmediatamente la reacción subsecuentemente con los átomos de azufre internos de la molécula.

De todos los trabajos sobre la obtención de sulfuros de arilfosfina, el único que usó un polisulfuro fue Screttas⁴⁵, quien utilizó el polisulfuro de amonio sobre un complejo metálico de arilfosfina, obtuvo un rendimiento aceptable, pero su trabajo fue realizado en dos pasos e involucra temperatura de reflujo y tiempo. Otro trabajo semejante al presentado en esta tesis, es reportado en la referencias 75 y 76, donde utilizaron S sobre CS_2 , también su rendimiento fue aceptable pero utilizaron temperatura de reflujo y dos horas de reacción.

Al observar estas características muy favorables con el uso de Na_2S_x , hubo la posibilidad de preparar, aunque en muy poca escala, los compuestos 7 y 8 reportados también en la tabla 5.

Haciendo un seguimiento minucioso de la reacción por medio de CCF se determinó en una fase intermedia la formación del compuesto monesulfurado 7 y fosfina remanente. La cual al adicionar más reactivo de Na_2S_x , ésta y el compuesto 7 reaccionan completamente para dar el compuesto disulfurado 8 absolutamente, el cual desde el inicio de la operación también se formó en baja proporción.

Es de hacer notar que la solución preparada de Na_2S_x no se

valoró pues se consideró que no tenía caso pues lo importante era tener una solución homogénea rica en azufre y observar la velocidad y rendimiento de la reacción; por otro lado, las reacciones presentadas algunas no se balancearon debido a la presencia de subproductos no escritos y además que lo interesante fue poner de manifiesto el proceso de obtención y hacer una comparación con los rendimientos y condiciones.

A todos los compuestos obtenidos, excepto el 7 y 8, se les efectuó su estudio por espectrometría de masas reportado en la tabla 6 y discutido más adelante; además se apoyó su caracterización por medio de la RMN H^1 , de la cual los datos se encuentran resumidos en la tabla 7.

En la tabla 6 y esquema 1, donde se encuentran resumidos los datos de la espectrometría de masas de las especies estudiadas, destaca que para todos los casos el ion molecular (M^+), es uno de los picos más abundantes. Para el caso del sulfuro de tris-(*p*-Metoxifenilfosfina) presenta un alto grado de estabilidad, lo que se pone de manifiesto por la generación de muy pocos fragmentos, presentándose casi exclusivamente el ion molecular m/z 324 (42%) y el pico base m/z 245 (100%).

Otro de los fragmentos característicos para todos los compuestos, es el que corresponde a la pérdida de una unidad de m/z , o sea $[M^+ - H]$ (Fig.7), el cual en la mayoría de los casos tiene una apreciable abundancia relativa.

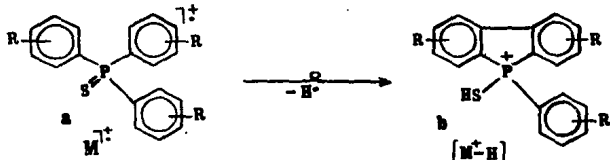


Figura 7

En el caso de los sulfuros de triarilfosfina aquí estudiados se hace patente la evidencia de fragmentos con la pérdida de menos 32 y menos 33 unidades de masa respectivamente, lo que correspondería a los fragmentos $[M^+ - S]$ y $[M^+ - HS]$ (Fig.8).

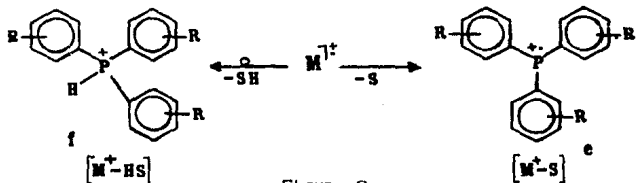
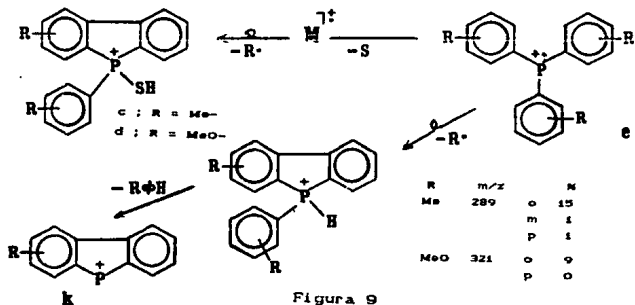


Figura 8

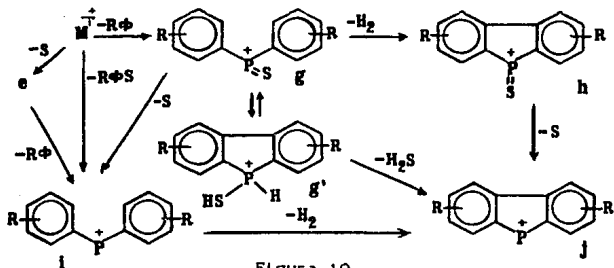
La abundancia de estos iones (4-20%), es consistente con su presencia en la mayoría de las especies estudiadas.

De manera preferente en las especies orto-sustituidas, se presentan fragmentos característicos $[M^+-R]$ que corresponden a la pérdida de menos 15 y menos 31 unidades, o sea que se presentan fragmentos asignados como $[M^+-Me]$ y $[M^+-OMe]$ (Fig. 9).



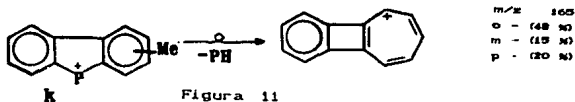
Es de hacer notar que los sistemas orto-susustituidos, existe un efecto orto, en el cual se obtienen fragmentos con mayor abundancia relativa respecto a los otros isómeros análogos. En el caso del fragmento c, se presenta como pico base el ión $[M^+-Me]$ cuando $R = o-Me$.

Por otro lado también se observa en la mayoría de los casos estudiados otros fragmentos abundantes (i,j). Estos fragmentos pueden ser formados por varias rutas posibles (Fig.10).



La formación del fragmento i puede provenir ya sea, a partir del ión molecular a, del fragmento e y/o del fragmento g. Si proviene del ión molecular a por la pérdida de menos $[R\phi S^+]$ se obtiene el fragmento i, en el caso de $R = p\text{-OMe}$ se justificaría que i sea el pico base m/z 245 (100%). Por otro lado i puede resultar de la degradación del fragmento e, el cual en todos los casos está presente en baja abundancia relativa, pero éste por pérdida de menos $[R\phi^+]$ proporciona al fragmento i el cual en todos los casos está presente en considerable abundancia relativa, con lo que también se justificaría para $R = p\text{-OMe}$, que este ión sea el pico base. Algo muy similar ocurre al provenir el ión i a partir de g, el cual está en todos los casos estudiados en baja proporción.

Un caso muy particular se presenta cuando $R = \text{Me}$, donde se presenta un ión de m/z 165 (Fig.11), en todos sus isómeros resultando en mayor abundancia para el orto-compuesto.



Todas las especies estudiadas, presentan iones de relación m/z menores como: 91, 78, 77, 65, 51 y 39 respectivamente (Fig.12). Todos estos iones son característicos de la degradación de los sistemas aromáticos derivados del benceno.

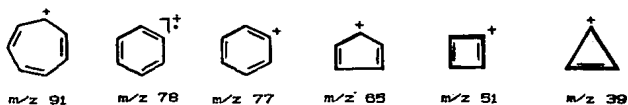


Figura 12

VI. CONCLUSIONES

- Se realizó una obtención novedosa de algunos sulfuros de arilfosfina, compuestos muy utilizados para formar complejos catalizadores de aplicación muy variada.
- El proceso de obtención presentado, se realiza en condiciones óptimas las cuales involucran temperatura ambiente, tiempo de reacción muy bajo, rendimiento alto y economía.
- Con los resultados obtenidos es palpable que el reactivo de polisulfuro de sodio aquí utilizado está "activado" o sea que es más reactivo que el S_8 en benceno muy comúnmente usado, pues no se pierde energía en abrir el octámero cíclico del azufre neutro.
- Existen otros reactivos para esta obtención, pero son menos accesibles y las condiciones de reacción no son muy suaves.
- Se está de acuerdo que la estructura del polisulfuro de sodio es lineal de tipo $Na^+S^- - S_n - S^-Na^+$, que se puede representar como el $Na_2S_n^*$, además se justificaría la reactividad de los átomos de azufre extremos continuándose la reacción subsecuentemente.
- Otra forma de "activación" de la reacción, fue por medio de los sustituyentes en el anillo aromático de cada arilfosfina así como por el uso de un medio ionizante o polar, lo cual está de acuerdo con los resultados de Bartlett y Meguerian.
- Se hace evidente que esta activación es mayor y está relacionada a la que presentan los compuestos con enlaces tensionados con azufre o de disulfuro.

- La obtención usando S con CS₂ puede ser semejante a la del polisulfuro pero tal vez por efecto del disolvente y por el hecho de ser orgánico no sea tan reactivo como el Na₂Sx.
- Los datos de RMN H¹ y EMIE son contundentes para caracterizar a los compuestos sulfurados obtenidos.
- Se establece un patrón de fragmentación donde se hace patente la formación de iones asignados como (M⁺-S) y (M⁺-HS) acorde a todos los compuestos estudiados, lo que no ocurre en el caso análogo de los óxidos respectivos.
- Se hace evidente la variación en cuanto al tipo de enlace entre P-O y P-S, lo que está de acuerdo a los datos sobre sus momentos dipolares¹⁴⁴ reportados.
- Se presentan fragmentos pequeños en todos los casos estudiados, que en trabajos previos no se mencionan.
- Debido a la velocidad y cuantitatividad de la reacción, permitió en el caso de los compuestos 7 y 8 hacer un seguimiento de la reacción tipo "valoración".
- El trabajo presentado no es muy extenso, debido a la poca accesibilidad de las arilfosfinas, pero se da un panorama de las grandes ventajas que presenta este nuevo método de obtención. Se vislumbra la posibilidad de realizar un estudio más amplio desde el punto de vista de síntesis y uso de métodos espectroscópicos.

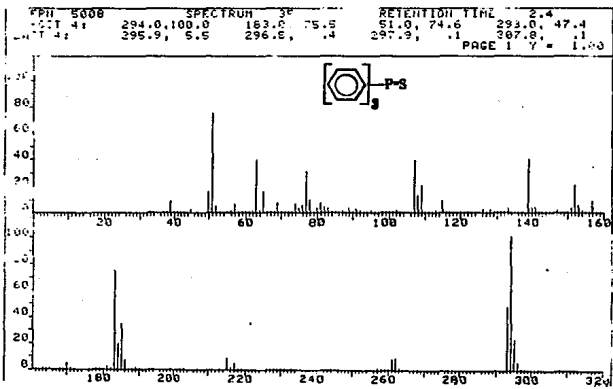
VII. APENDICE

ESPECTROS DE

RMN H¹

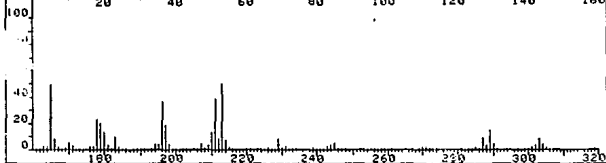
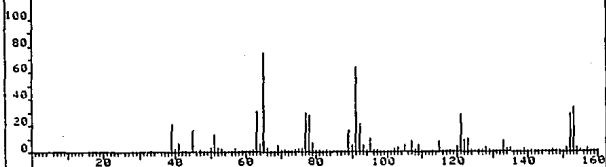
Y DE

EMIE



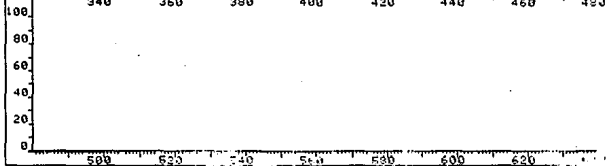
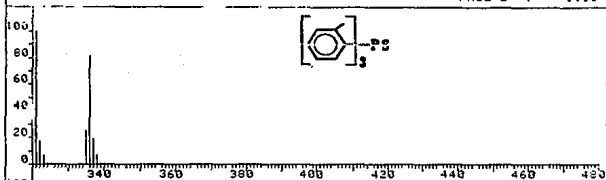
| FRN | 5010 | SPECYFUM | 44 | RETENTION TIME | 3.0 |
|-----------|--------------|-------------|------------|----------------|-----|
| LARGST 4: | 321.0, 100.0 | 336.0, 81.4 | 65.0, 74.6 | 91.1, 63.4 | |
| LAST 4: | 337.0, 19.7 | 338.0, 6.7 | 339.0, 1.1 | 340.0, .1 | |

PAGE 1 Y = 1.00

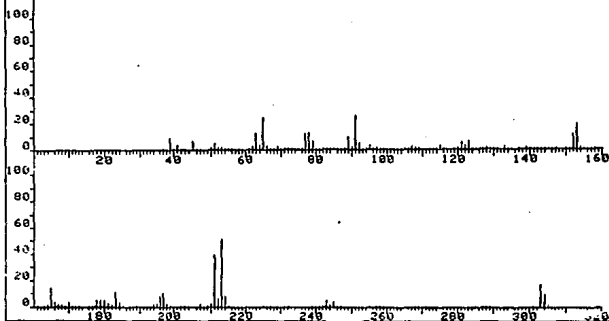


| FRN | 5010 | SPECYFUM | 44 | RETENTION TIME | 3.0 |
|-----------|--------------|-------------|------------|----------------|-----|
| LARGST 4: | 321.0, 100.0 | 336.0, 81.4 | 65.0, 74.6 | 91.1, 63.4 | |
| LAST 4: | 337.0, 19.7 | 338.0, 6.7 | 339.0, 1.1 | 340.0, .1 | |

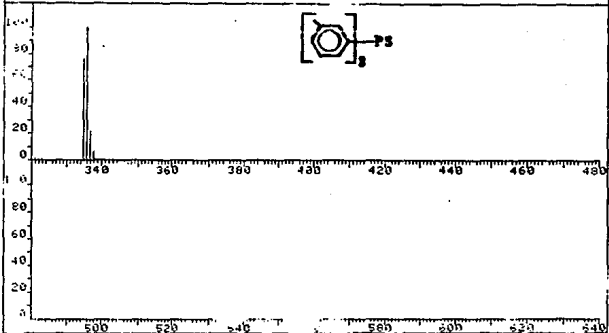
PAGE 2 Y = 1.00



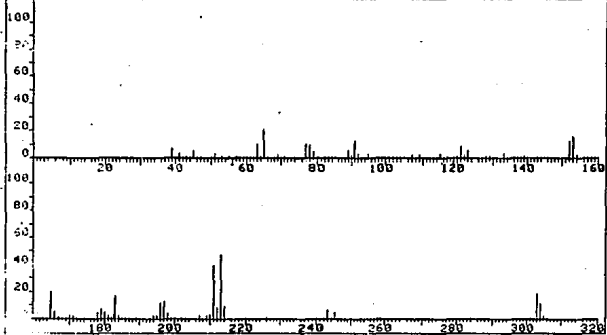
| | | | |
|------------------------|-------------|-------------|--------------------|
| FRN 5012 | SPECTRUM 59 | | RETENTION TIME 4.6 |
| LARGST 4: 336.0, 100.0 | 335.0, 75.5 | 213.0, 51.6 | 211.0, 39.4 |
| LAST 4: 337.1, 21.5 | 338.1, 6.6 | 339.1, .7 | 383.9, .1 |
| | | | PAGE 1 Y = 1.00 |



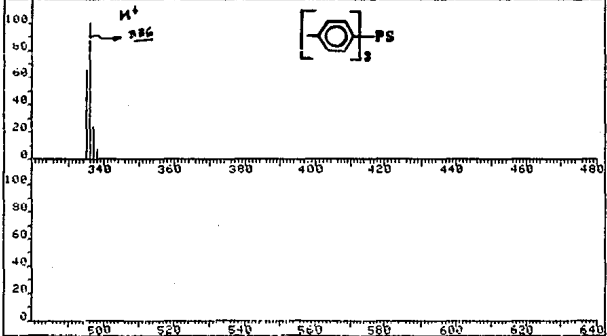
| | | | |
|------------------------|-------------|-----------|---------------------|
| FRN 5012 | SPECTRUM 58 | | RETENTI... TIME 4.6 |
| LARGST 4: 336.0, 100.0 | 335.0, | 213.0, 5 | 211.0, 39.4 |
| LAST 4: 337.1, 21.5 | 338.1, | 339.1, .7 | 383.9, .1 |
| | | | PAGE 2 Y = 1.00 |



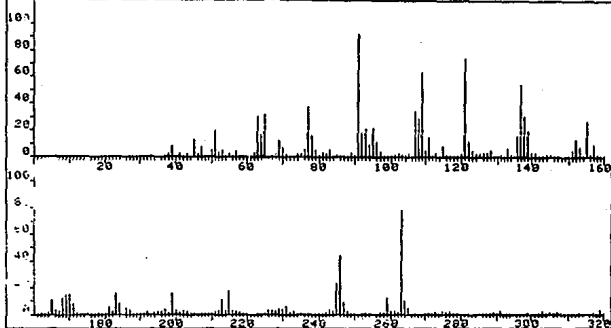
| | | | | |
|-----------|--------------|-------------|--------------------|-------------|
| PRN 5485 | SPECTRUM 48 | | RETENTION TIME 2.2 | |
| LARGST 4: | 336.1, 100.0 | 335.1, 66.3 | 213.1, 47.4 | 211.1, 39.0 |
| LAST 4: | 338.1, 7.0 | 339.2, 1.0 | 340.1, .2 | 446.2, .2 |
| | | | PAGE 1 Y = 1.00 | |



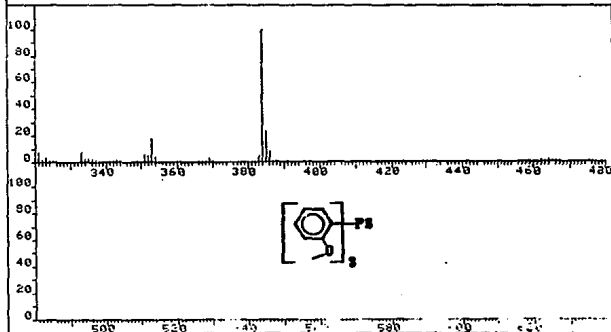
| | | | | |
|-----------|--------------|-------------|--------------------|-------------|
| PRN 5425 | SPECTRUM 48 | | RETENTION TIME 2.2 | |
| LARGST 4: | 336.1, 100.0 | 335.1, 66.3 | 213.1, 47.4 | 211.1, 39.0 |
| LAST 4: | 338.1, 7.0 | 339.2, 1.0 | 340.1, .2 | 446.2, .2 |
| | | | PAGE 2 Y = 1.00 | |



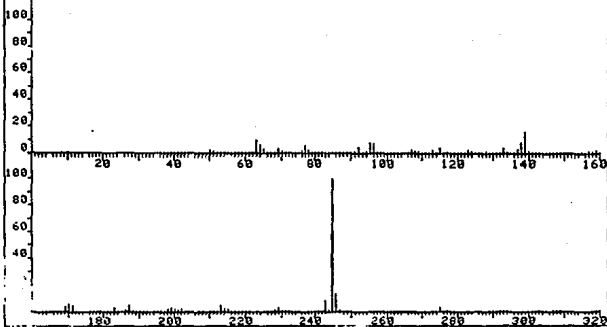
FRN 5009 SPECTRUM 52 RETENTION TIME 3.6
 LARGST 4: 383.9, 100.0 91.1, 92.7 263.0, 77.9 121.1, 73.8
 LAST 4: 465.8, .4 489.7, .3 490.4, .2 496.0, .1
 PAGE 1 Y = 1.00



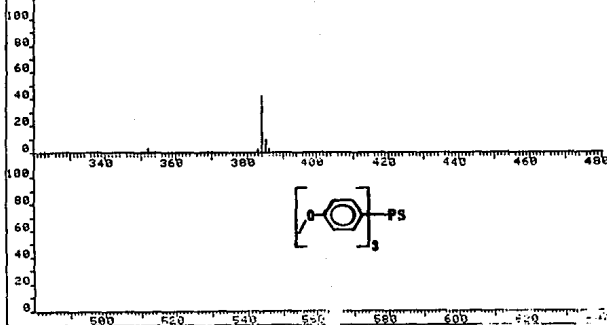
FRN 5009 SPECTRUM 52 RETENTION TIME 3.6
 LARGST 4: 383.9, 100.0 91.1, 92.7 263.0, 77.9 121.1, 73.8
 LAST 4: 465.8, .4 489.7, .3 490.4, .2 496.0, .1
 PAGE 2 Y = 1.00

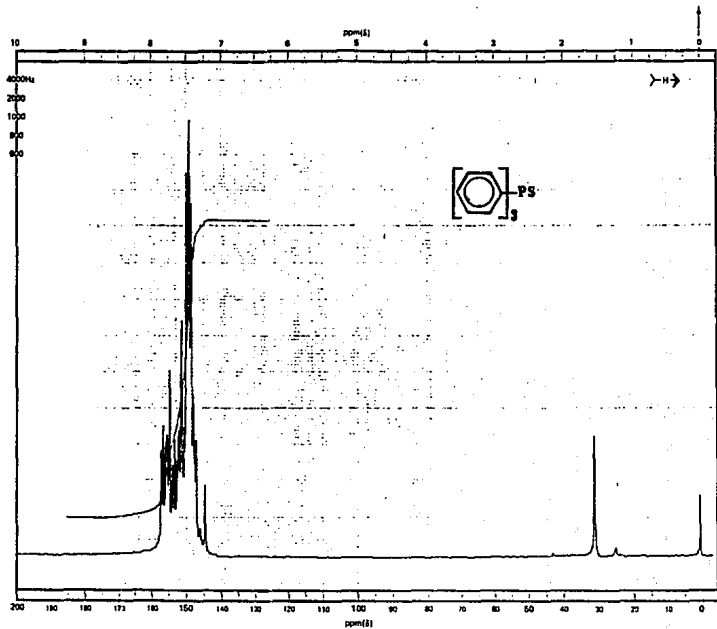


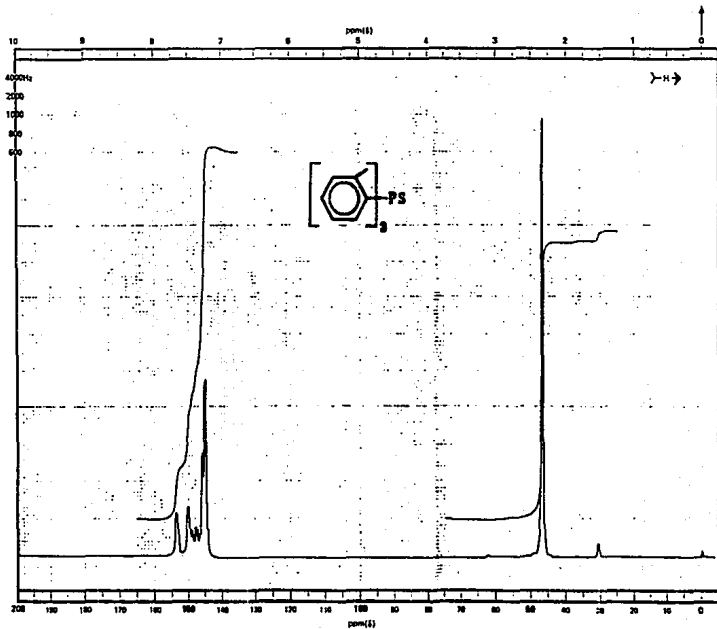
| | | | | |
|-----------|--------------|-------------|--------------------|-----------------|
| PRN 5811 | SPECTRUM 51 | | RETENTION TIME 3.4 | |
| LARGST 4: | 245.0, 100.0 | 384.0, 42.5 | 139.0, 16.0 | 246.0, 13.6 |
| LAST 4: | 384.9, 9.6 | 386.0, 3.1 | 386.9, .4 | 387.8, .0 |
| | | | | PAGE 1 Y = 1.00 |

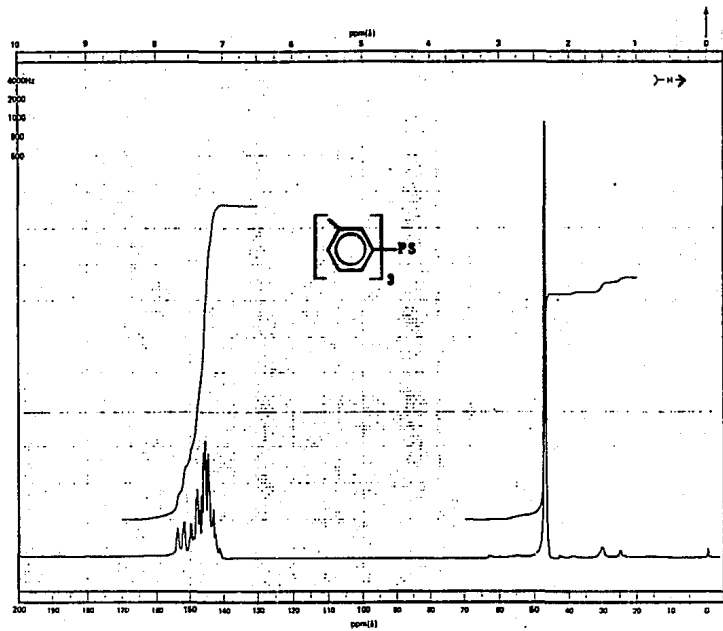


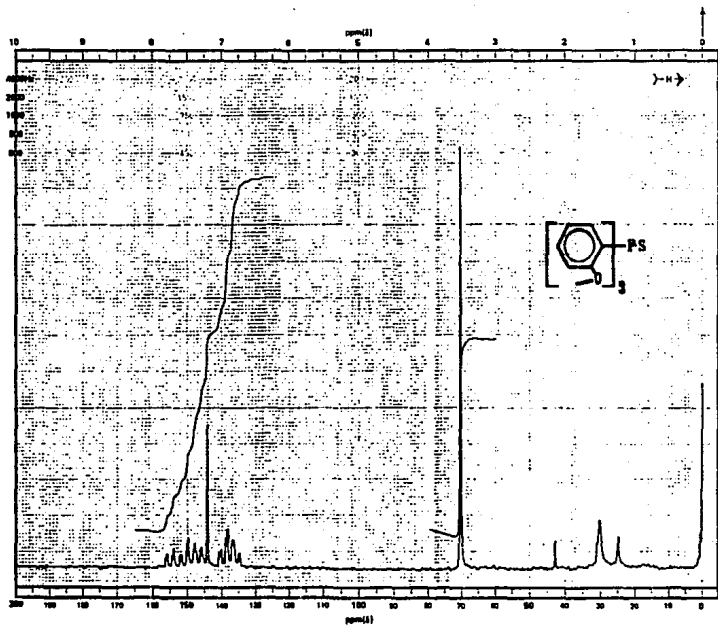
| | | | | |
|-----------|--------------|-------------|--------------------|-----------------|
| PRN 5811 | SPECTRUM 51 | | RETENTION TIME 3.4 | |
| LARGST 4: | 245.0, 100.0 | 384.0, 42.5 | 139.0, 16.0 | 246.0, 13.6 |
| LAST 4: | 384.9, 9.6 | 386.0, 3.1 | 386.9, .4 | 387.8, .0 |
| | | | | PAGE 2 Y = 1.00 |

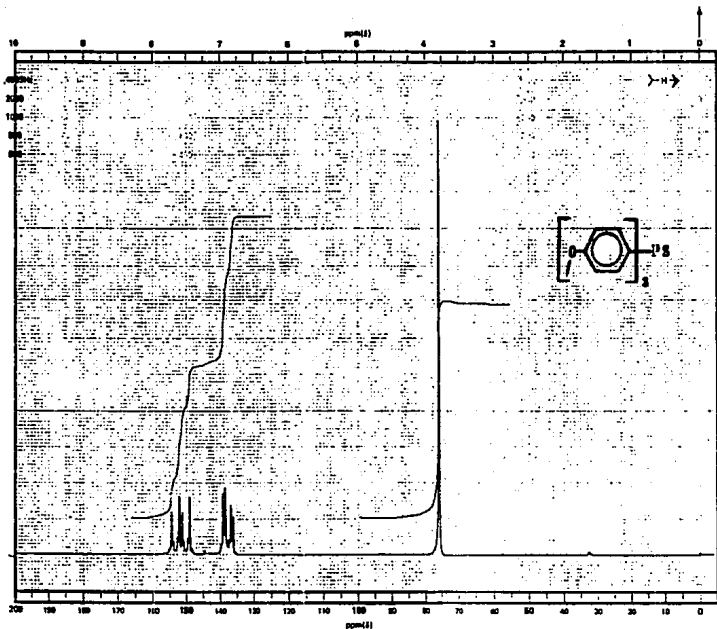












VIII. BIBLIOGRAFIA.

1. - FRANKS, S., HARTLEY, F.R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 2233 (1980).
2. - FRANKS, S., HARTLEY, F.R. *Inorg. Chim. Acta* 47, 235 (1981).
3. - DUDLEY, H.W. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 90, 988 (1968).
4. - DE KETELAERE, R.F. et al. *Phosphorus* 5, 43 (1974).
5. - MARSHALL, G. et al. *Org. Mass Spectrom.* 16, 272 (1981).
6. - NORMAN L. ALLINGER, et al. *Química Orgánica*, Edit. Reverte S.A. España, 1978 p. 1225.
7. - ALAN S., WINGROVE, ROBERT L. CARET. *Química Orgánica*, Edit. Harla, México, 1984 p. 288.
8. - DODONOV, J., MEDOK H. *Ber.* 61, 907 (1928).
9. - CHOPDEKA, V. M. et al. *Pat. U.S.* 4,045,494 (1977); C.A. 87:P188203p.
10. - MANN, F.G., CHAPLIN, E.J. *J. Chem. Soc.* 1937, 527.
11. - LAMZA, L. C.A. 58:2470c.f.
12. - LAMZA, L. C.A. 61:18089d.
13. - KOLITOWSKA, J.H. *Roczniki, Chem.* 8, 568 (1928); C.A. 23:2158z.
14. - MICHAELIS, A., *Annalen* 315, 79 (1901).
15. - SCRETTAS, C., ISBELL, A.F. *J. Org. Chem.* 27, 2573 (1962).
16. - WITIG, G. et al. C.A. 55:1334c.
17. - GILMAN, H., STUKWISCH, C.G. *J. Am. Soc.* 63, 2844 (1941).
18. - WILLIAMS, J.L. *Chem. Ind.* 1957, 235.
19. - DMITRIEV, V.I., et al. C.A. 90:187048v.
20. - RAUHUT, M.M., SEMSEL, A.M. *Pat. U.S.* 3,060,241 (1962); C.A. 58:P886d.
21. - TRIPPETT, S., CORFIELD, J.R. *J. Chem. Soc. C* 1971, 334.
22. - FRITZSCHE, H. C.A. 62:10457e.
23. - FRITZSCHE, H., et al. C.A. 61:8335h.
24. - UBE INDUSTRIES, LTD. *Pat. JPN, KOKAI TOKYO KOHO* 80,149,294 (1980); C.A. 94:P175258h.
25. - MALPASS, D. B. *Pat. GER. OFFEN.* 2,714,721 (1977); C.A. 88:P89842p.
26. - HORNER, L. et al. *Ber.* 91, 1583 (1958).
27. - HORNER, L. et al. *Chem. Ber.* 92, 2088 (1959).
28. - OLAH, G. A., HEHEMANN, D. *J. Org. Chem.* 42, 2190 (1977).
29. - MAIER, L. *Helv. Chim. Acta* 47, 120 (1964); C.A. 61:18090d.
30. - M. and T. CHEMICALS INC. *Pat. NETH. APPL.* 6,501,268 (1965); C.A. 64:2125g.
31. - MASAKI, M. et al. *Chem. Lett.* 1977, 151.
32. - MASAKI, M. C.A. 87:135639g.
33. - LECAT, J.L., DEVAUD, M. *Tetrahedron Lett.* 28, 5821 (1987).
34. - CRISTAU, H. J. *J. Organomet. Chem.* 185, 283 (1980).
35. - HORNER, L., et al. *Phosphorus Sulfur* 8, 215 (1980).
36. - TORGOMYAN, E., et al. C.A. 93:114639s.
37. - REPPE, W., JOACHIM, W. *Ann.* 560, 104 (1948); C.A. 43:5202d.
38. - MITSUI CHEMICAL INDUSTRIES CO. *Pat. BRIT.* 730,038 (1955); C.A. 50:P7854g.
39. - KASENALLI, A.S., et al. *J. Chem. Soc.* 1965, 3407.
40. - MANZO, T., et al. *Pat. JAPAN* 2177(54); C.A. 49:P14804e.

41. - VALLARINO, L. *J. Chem. Soc.* 1957, 2287.
42. - C.A. 66:34371z, 34410m; 67:7585m, 80439t, 87333r, 39697r, 104730n; 68:118320m, 65274v, 33708u; 69:55894z, 64227m, 113034g, 10496e; 70:3163m, 43483v, 81528y, 111252g, 73695k; 71:119140b, 108805f; 72:50449k, 8861u, 31933x, 85716x, 27911w, P99989a, 74168s, 128189x; 73:P89035L, 49066x, 14915w, 10268q; 74:49201h, 78490h, 148462a; 75:155427s, 147250p; etc.
43. - COOVER Jr., H.W. *et al.* Pat. BRIT. 921,039 (1963); C.A. 64:P17733g.
44. - VEPEINIGTE GLANZSTOFF FABRIKEN A.G. Pat. BRIT. 763,900 (1968); C.A. 51:P11761e.
45. - E.I. DUPONT DE NEMOURS AND CO. Pat. BRIT. 742,007 (1955); C.A. 50:P11053i.
46. - SUMITOMO CHEMICAL CO. Pat. BELG. 868,377 (1978); C.A. 90:103363m.
47. - REEP, H.W. *J. Chem. Soc.* 1954, 19031.
48. - JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO. LTD. Pat. BELG. 867,326 (1978); C.A. 90:P72858z.
49. - BEGER J. *et al.* C.A. 93:45868a.
50. - ENOMOTU, SATORU, *et al.* Pat. JPN KOKAI TOKKIO KOHO 78,144,552 (1978); C.A. 90:P205124y.
51. - YOSHIKAWA, SUSUMO, *et al.* C.A. 87:4998a.
52. - CAIRNS, J.L. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 74, 5836 (1952).
53. - MACLURE, J.D. Pat. U.S. 3,225,083 (1965); C.A. 64:P19427f.
54. - BADISCHEANILIN AND SODAFABRIK A.G. Pat. FR. 1,385,883 (1965); C.A. 62:P14508e.
55. - SINGER, H., *et al.* C.A. 87:101698k.
56. - SCHAEFFER W.P. *et al.* Pat. U.S. 4,110,404 (1978) C.A. 90:P86748t.
57. - RIVETTI, FRANCO *et al.* *J. Organomet. Chem.* 174, 221 (1979).
58. - MORRIS, D.E. Pat. GER. OFFEN 2,844,778 (1979); C.A. 91:19917e.
59. - KIYOTAKA, O., TSUJI, J. *J. Am. Chem. Soc.* 90, 99 (1968).
60. - EATON, J.K., DAVIES, R.G. *Ann. Applied. Biol.* 37, 92 (1950); C.A. 44:9613g.
61. - CIBA, Pat. BRIT. 977,341 (1964); C.A. 62:P6833c.
62. - ROSAS, N., *et al.* *Rev. Latinoamer. Quim.* 8, 121 (1977).
63. - VASKA, L., RHODES, R.E. *J. Am. Chem. Soc.* 87, 4970 (1965).
64. - ZASK, A., HELQUIST, P. *J. Org. Chem.* 43, 1619 (1978).
65. - PFEIFFER, Q.D., *et al.* *Syntheses* 1977, 485.
66. - OLAH, G.A., *et al.* *Nouv. J. Chim.* 10, 253 (1986); C.A. 107:7279j.
67. - MALATESTA, L. *et al.* *Gazz. Chim. Ital.* 76, 187 (1946); 77, 509 (1947); C.A. 41:2012a; 42:5411i.
68. - MALATESTA, L. *Gazz. Chim. Ital.* 77, 518 (1947); C.A. 42:5413i.
69. - UHING, E.H., *et al.* Pat. U.S. 4,052,483 (1977); C.A. 88:P7058y.
70. - ZINGARO, R.A., MC GLOTHLIN, R.E. *J. Chem. Eng. Dat.* 8, 226 (1963).
71. - DAVIS, R.E. *J. Phys. Chem.* 63, 307 (1959).
72. - BARTLETT, P.D., *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 83, 103 (1961).
73. - BARTLETT, P.D., MEGUERIAN, G. *J. Am. Chem. Soc.* 78, 3710 (1956).
74. - BREZINA, F., DESTENSKA, L. C.A. 102:105146e.
75. - SCHINDLBAUER, H. *Monatsh. Chem.* 96, 1793 (1965); C.A.

04:12522b.

76. - BALIAH, V., SUBARAYAN, P. *J. Org. Chem.* 25, 1833 (1960).
77. - APPEL, R., HAUSS, A. *Chem. Ber.* 93, 405 (1960).
78. - SMITH, B.C., SMITH, G.H. *J. Chem. Soc.* 1965, 5518.
79. - ARBUZOV, B.A., et al. *C.A.* 80:5559z.
80. - HORNER, L., GROSS, A. *Ann.* 591, 117 (1956).
81. - AL'FONSOV, V.A., et al. *C.A.* 107:198487b.
82. - SHCHERBAKOV, V.I., et al. *C.A.* 111:174255n.
83. - RUSAVAEV, G.A. *C.A.* 81:13611x.
84. - MIDDLETON, D.L., et al. *Phosphorus Sulfur* 7, 339 (1979).
85. - SCHOMBERG, A., MUSTAFA, A. *J. Chem. Soc.* 1949, 892.
86. - CULVENOR, C.C.J., et al. *J. Chem. Soc.* 1949, 282.
87. - BURROS, B.C., et al. *J. Am. Chem. Soc.* 100, 7300 (1978).
88. - JENSEN, K.A., et al. *Acta Chem. Scand.* 23, 2919 (1919); *C.A.* 72:43794v.
89. - MAIER, L. *Helv. Chim. Acta* 47, 27 (1964); *C.A.* 60:9308f.
90. - TIMOKHIN, B.V., et al. *C.A.* 91:123807e.
91. - BEHZADI, K., et al. *C.A.* 107:98443h.
92. - BAKER, P.K., et al. *C.A.* 110:32901a.
93. - HIN, G.E., et al. *C.A.* 90:114238x.
94. - PHILIP, D.A.W., et al. *C.A.* 94:9570j.
95. - SINGH, R.K., et al. *C.A.* 94:131481q.
96. - KING, M.G., McQUILLAN, G.P. *J. Chem. Soc. A.* 1967, 898.
97. - SAKHAWAT, H., et al. *C.A.* 108:188918v.
98. - UBE INDUSTRIES LTD. *Pat. JPN.* 80,89,240 (1980); *C.A.* 94:P30383k.
99. - ISOGAI, N., et al. *Pat. GER.* 3,016,715 (1980); *C.A.* 94:P158292y.
100. - OGATA, N. *Pat. U.S.* 4,895,922 (1980); *C.A.* 112:P217756s.
101. - CLAVER, C., et al. *Polyhedron* 6, 1329 (1987).
102. - KASPAR, J., et al. *J. Organomet. Chem.* 255, 371 (1983).
103. - MAIER, L. *Helv. Chim. Acta* 47, 1448 (1964).
104. - MILLER, J.M. *J. Chem. Soc. A.* 1967, 828.
105. - GOMEZ-LARA, J., et al. *Rev. Latinoamer. Quim.* ==, 148 (197=).
106. - CAUQUIS, G., et al. *Org. Mass Spectrom.* 10, 770 (1975).
107. - HELLWINKEL, D., et al. *Phosphorus* 2, 187 (1973).
108. - RAKE, A.T., MILLER, J.M. *Org. Mass Spectrom.* 3, 237 (1970).
109. - BOWIE, J.H., NUSSEY, B. *Org. Mass Spectrom.* 3, 933 (1970).
110. - SPALDING, T.R. *Org. Mass Spectrom.* 11, 1019 (1978).
111. - GLIDEWELL, C. *J. Organomet. Chem.* 116, 199 (1976).
112. - KANEMATSU, S., et al. *C.A.* 49:7742l.
113. - EICHORN, P.A., et al. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 58, 1172 (1954); *C.A.* 49:48845h.
114. - ZARAONETIS, C.J.D., et al. *Cancer* 8, 812 (1955); *C.A.* 49:10533c.
115. - SCHOLLER, J., et al. *Cancer* 9, 240 (1956); *C.A.* 50:9628i.
116. - GOLDIE, H., et al. *Cancer Research* 17, 374 (1957); *C.A.* 52:3995c,d.
117. - SCHOLLER, J., et al. *Cancer Research* 17, 805 (1957); *C.A.* 52:4831e.
118. - VASNETSOVA, S.S., et al. *C.A.* 86:150528t.
119. - RADACIC, M., et al. *C.A.* 84:144848n.
120. - KANEMATSU, S. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 83, 982 (1958); *C.A.* 50:13284b,f.
121. - HANNING, E. *C.A.* 55:10909b.

122. - SUMITOMO CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD. Pat. JPN 13,943 (1960); C.A. 55:P14834g.
123. - ZUMIDA, A., et al. Pat. JPN 10,399 (1957); C.A. 52:P21150c.
124. - REEVES, W., et al. Pat. U.S. 2,889,289 (1959); C.A. 53:P15593c.
125. - REEVES, W., et al. Pat. U.S. 2,859,134 (1958); C.A. 53:P4766h.
126. - DOW CHEMICAL CO. Pat. BELG. 666,043 (1965); C.A. 64:P19974a.
127. - EBLICH, Y.R., et al. C.A. 88:51764b.
128. - LIDAKS, M., et al. C.A. 53:17992a.
129. - KAZAN, J. Pat. EP. 324,920 (1989); C.A. 112:P7313z.
130. - KUH, E., SEEGER, D.R. Pat. U.S. 2,870,347 (1954); C.A. 49:P2481b.c.
131. - SOSNOVSKY, G., et al. C.A. 100:210004t.
132. - PEARSON, T.G., ROBINSON, P.L. *J. Chem. Soc.* 1930, 1473; y Refs.
133. - ZINTL, E., et al. *Z. Physik Chem. Abt. A* 154, 1 (1931); C.A. 25:3260e.
134. - RULE, A., THOMAS, J.S. *J. Chem. Soc.* 105, 177 (1914).
135. - DRAVES, C.Z., TARTAR, H.V. *J. Am. Chem. Soc.* 48, 1527 (1926); y Refs.
136. - RULE, A., THOMAS, J.S. *J. Chem. Soc.* 111, 1063 (1917).
137. - BERGSTROM, F.W. *J. Am. Chem. Soc.* 48, 146 (1926).
138. - PESCHANSKY, D. *Compt. Rend.* 227, 770; 845 (1948); C.A. 43:2493g,h.
139. - FEHER, F., BERTHOLD, H.J. *Z. Anal. Chem.* 138, 245 (1953); C.A. 47:7374h; 47:2075a.
140. - MARONNY, G. *J. Chim. Phys.* 56, 202 (1959).
141. - CLOKE, P.L. *Geochim. Cosmochim. Acta* 27, 1265 (1963); C.A. 80:10393c.
142. - BITTNER, F., et al. Pat. EP 177,671 (1986); GER. DE 3,803,243 (1988); C.A. 104:P227187f; 109:P213203z.
143. - STAHL, J.W., JORDAN, J. *J. Anal. Chem.* 59, 1222 (1987).
144. - PHILLIPS, G.M., HUNTER, J.S. *J. Chem. Soc.* 1945, 146-62.