

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### MECANISME D'ELIMINATION AVEC FORMATION DE VINYLPHOSPHONIUMS DANS L'HYDROLYSE BASIQUE DES SELS DE PHOSPHONIUMS

H. J. Cristau<sup>a</sup>, H. Christol<sup>a</sup>; M. Soleiman<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Organique E.N.S.C.M.-Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. No 610 8, MONTPELLIER Cedex, France

**To cite this Article** Cristau, H. J. , Christol, H. and Soleiman, M.(1978) 'MECANISME D'ELIMINATION AVEC FORMATION DE VINYLPHOSPHONIUMS DANS L'HYDROLYSE BASIQUE DES SELS DE PHOSPHONIUMS', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 4: 3, 287 — 293

**To link to this Article: DOI:** 10.1080/03086647808069840

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808069840>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## MECANISME D'ELIMINATION AVEC FORMATION DE VINYLPHOSPHONIUMS DANS L'HYDROLYSE BASIQUE DES SELS DE PHOSPHONIUMS

H. J. CRISTAU, H. CHRISTOL et M. SOLEIMAN

*Laboratoire de Chimie Organique E.N.S.C.M.—Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. No 610  
8, rue de l'Ecole Normale—34075 MONTPELLIER Cedex (France)*

(Received June 6, 1977; in final form November 11, 1977)

In basic hydrolysis of the phosphonium salts (4),  $(C_6H_5)_3P^+-CH_2CH_2Y^-X^-$ , vinylphosphonium salts (5),  $(C_6H_5)_3P^+-CH=CH_2X^-$ , are formed by an elimination mechanism. This mechanism takes place for the leaving groups  $Y = OC_6H_5$ , OAc, OH and Br, but not for the groups  $Y = OEt$ ,  $SC_6H_5$ ,  $SEt$ . The elimination reaction appears to be favoured of two reasons: primarily the leaving group ability of the Y group but also the possibility of intramolecular interaction between the Y group and the phosphorus atom. The hydroxide ion, the acetate ion and the phenolate ion seem to react by this elimination mechanism, but not the thiolate ions.

Dans l'hydrolyse basique des sels de phosphoniuns (4),  $(C_6H_5)_3P^+-CH_2CH_2Y^-X^-$ , le mécanisme d'élimination correspondant à la formation du vinylphosphonium (5) est mis en évidence par la réaction (4). Ce mécanisme intervient pour les groupes partants  $Y = OC_6H_5$ , OAc, OH et Br, mais il n'intervient pas pour les groupes  $Y = OEt$ ,  $SC_6H_5$ ,  $SEt$ . L'aptitude des groupes Y à être éliminés des sels (4) paraît résulter de la superposition de deux facteurs: d'une part, la facilité de départ intrinsèque du groupe Y, et, d'autre part, la possibilité d'interactions intramoléculaires entre le groupe Y et l'atome de phosphore. Le mécanisme d'élimination peut être initié par les ions hydroxyde, acétate ou phénolate, mais il ne l'est pas par les ions thiolates.

### INTRODUCTION

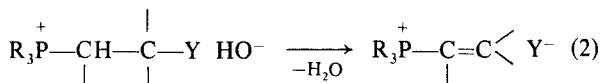
La réaction principale dans l'hydrolyse basique des sels de phosphoniuns correspond en général au mécanisme  $SN_p$ , qui conduit à la formation d'un oxyde de phosphine et d'un hydrocarbure<sup>1</sup>:



Des produits différents peuvent cependant être formés par d'autres mécanismes, spécifiques de structures particulières des groupes R liés au phosphore.

Un tel mécanisme secondaire, correspondant à la formation d'un vinylphosphonium par réaction d'élimination, peut être observé dans le cas des sels de phosphoniuns comportant un groupe Y

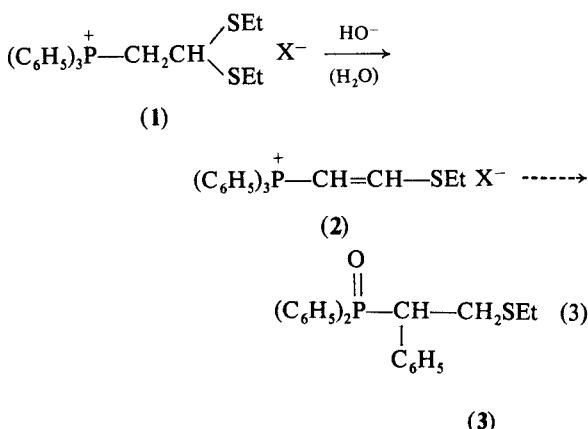
éliminable sur le carbone en  $\beta$  de l'atome de phosphore:



Plusieurs réactions similaires d'élimination ont déjà été décrites dans la chimie des sels de phosphoniuns, mais il faut noter qu'elles n'interviennent pas en milieu aqueux et qu'elles sont provoquées par d'autres nucléophiles que l'ion hydroxyde: formation de sels de vinylphosphoniuns<sup>2,3</sup>, décomposition des sels de bisphosphoniuns par des amines tertiaires,<sup>4,5</sup> réactions de Wittig anormales en présence d'alcoolates,<sup>6-8</sup> décomposition d'ylures par mécanisme d'élimination d'Hofmann, suivant un processus  $\alpha'-\beta$ , avec réaction intermoléculaire d'ylures.<sup>9...</sup>

Jusqu'à présent, la littérature ne fournit que quel-

ques exemples<sup>10-15</sup> d'éliminations de ce type dans l'hydrolyse basique de sels de phosphoniuns. Ce mécanisme a pu être mis en évidence directement,<sup>14</sup> par isolement du sel de vinylphosphonium substitué (2), formé intermédiairement, en interrompant le cours de la décomposition du sel (1) en oxyde de phosphine (3):



Dans le cas, par contre, où le sel de vinylphosphonium (5) ne comporte pas de substituant sur le carbone vinylique en  $\beta$  du phosphore, la mise en évidence de la réaction d'élimination a été indirecte; en effet, le sel (5) n'est pas isolable dans le milieu aqueux où il est formé, car il additionne très facilement les composés ZH à hydrogène mobile<sup>2,3</sup> et évolue normalement vers le sel (6) par addition d'eau. La mise en évidence de la formation du sel de vinylphosphonium, et donc de la réaction d'élimination, a été réalisée alors par piégeage du sel (5) à l'aide d'un nucléophile, Z<sup>-</sup> ou ZH, susceptible d'entrer en compétition avec l'eau pour s'additionner sur le sel (5) (Schéma 1).

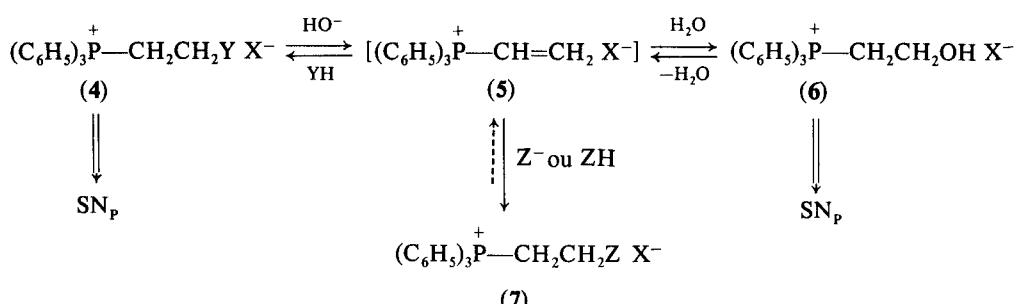


Schéma 1A<sup>12</sup>: Y = OAc      Z<sup>-</sup> = CN<sup>-</sup>

Schéma 1B<sup>13</sup>: Y = OCOZ      ZH = H<sub>2</sub>N—CH(iPr)CO<sub>2</sub><sup>-</sup>

Schéma 1C<sup>14</sup>: Y = OH      ZH = MeOH

Schéma 1D<sup>15</sup>: Y =  $\overset{\dagger}{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$       ZH = MeOH

Kunz a utilisé un tel type de piégeage pour mettre en évidence le mécanisme d'élimination qu'il avait formulé dans l'interprétation des résultats de son étude cinétique<sup>11</sup> de la réaction d'hydrolyse du sel (4c). Pour piéger le sel (5), il a utilisé les ions cyanure<sup>12</sup> et obtenu ainsi les produits normaux de décomposition du sel (7) (Z = CN). Par la suite, il a isolé le sel (7) correspondant à l'addition d'acide aminé,<sup>13</sup> libéré dans le milieu réactionnel, sur le sel de vinylphosphonium.

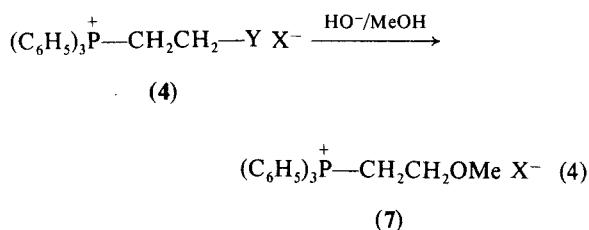
Pour notre part,<sup>14,15</sup> nous avons mis en évidence la réaction d'élimination dans l'hydrolyse basique des sels (4) en choisissant le méthanol comme composé ZH. En effet, cet alcool s'additionne bien sur le sel de vinylphosphonium (5) sans pour autant participer à la formation de ce sel,<sup>16</sup> car les travaux d'Aksnes<sup>17</sup> ont montré que dans les mélanges eau-alcool, le seul nucléophile intervenant dans la réaction est bien l'ion hydroxyde.

C'est le piégeage par le méthanol que nous avons encore utilisé dans l'étude, décrite ici, de l'influence du groupe Y sur la possibilité d'intervention de la réaction (2). Le piégeage du sel de vinylphosphonium formé intermédiairement était nécessaire car cette étude a été effectuée sur les sels de phosphoniuns (4), dans lesquels l'influence du groupe Y peut apparaître au mieux puisque Y constitue le seul substituant du groupe alkyle.

## RESULTATS ET DISCUSSION

Dans les conditions expérimentales choisies, la mise en évidence du mécanisme d'élimination cor-

respond à l'équation (4)<sup>18</sup>:



Outre la nature même du composé ZH, déjà notée, les autres conditions expérimentales ont été choisies pour les raisons suivantes:

- fort excès du composé ZH, pour déplacer l'ensemble des équilibres du Schéma 1 vers le seul sel de phosphonium (7);
- concentration instantanée en ions hydroxyde très faible, pour favoriser le mécanisme d'élimination par rapport au mécanisme  $\text{SN}_\text{P}$ , dans la décomposition des sels (4). En effet, le mécanisme d'élimination doit être du premier ordre vis-à-vis de la concentration en ions hydroxyde, tandis que le mécanisme  $\text{SN}_\text{P}$  est du deuxième ordre.<sup>19,20</sup>
- quantité totale de base calculée pour le seul mécanisme d'élimination (catalytique ou équimolaire suivant la nature du groupe Y), afin de montrer que l'échange des groupes Y et Z se fait bien au stade du vinylphosphonium (5) et non pas par évolution d'oxydes de phosphines provenant de la décomposition classique des sels (4) ou (6).

Les résultats obtenus dans la réaction (4), en fonction d'une part de la nature des substituants Y et d'autre part de la quantité d'ions hydroxyde utilisée, sont rassemblés dans le Tableau I.

#### Nature des Groupes Partants

Pour les substituants oxygénés, l'analyse du tableau précédent fait apparaître deux conclusions principales. D'une part, le mécanisme d'élimination intervient pour la plupart des groupes Y oxygénés (Y = OH,  $\text{OC}_6\text{H}_5$ , OAc); seul le groupe éthoxyle s'avère trop mauvais partant pour être éliminé. D'autre part, le mécanisme d'élimination peut être provoqué non seulement par les ions hydroxyde mais encore par d'autres nucléophiles, tels que l'ion phénolate ou même l'ion acétate. En effet, dans les essais 3 et 4, l'ion hydroxyde n'est introduit qu'en faible quantité catalytique (0,01 équivalent) et pourtant la réaction (4) est pratiquement complète.

TABLEAU I  
Résultats de la réaction (4)\*

Essai	Sel	Y	X	Quantité d'ions HO <sup>-</sup>	Rdt. en sel (7) formé	Rdt. en sel (4) récupéré
1	4a	OH	Br	cat.	72,8	—
2	4b	$\text{OC}_6\text{H}_5$	Br	équimol.	86,9	—
3	4b	$\text{OC}_6\text{H}_5$	Br	cat.	84,7	—
4	4c	OAc	Br	cat.	93,7	—
5	4d	OEt	Br	cat.	—	90
6	4e	Br	Br	cat.	—	80
7	4e	Br	Br	équimol.	64	25,7
8	4f	SEt	I	cat.	—	89,4
9	4g	$\text{SC}_6\text{H}_5$	Br	cat.	—	82,6
10**	4g	$\text{SC}_6\text{H}_5$	Br	équimol.	—	—

\* Les divers essais ont été réalisés dans des conditions identiques: reflux du méthanol pendant 24 h. Les rendements indiqués ont été obtenus après recristallisation.

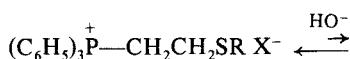
\*\* Cet essai fournit 68% d'oxyde de triphénylphosphine comme produit principal.

Compte-tenu des pKa du phénol et de l'acide acétique, respectivement 9,9 et 4,76, les ions phénolate ou acétate libérés dans les premiers processus d'élimination ne peuvent régénérer des quantités appréciables d'ions hydroxyde par hydrolyse. Les très bons rendements en sel (7) dans ces essais semblent donc bien imputables à l'intervention des ions phénolate et acétate comme agent nucléophile attaquant. Effectivement, nous avons pu mettre à profit cette aptitude des ions phénolate à initier le mécanisme d'élimination pour orienter, par ailleurs, la réaction des phosphines tertiaires avec les oxyrannes vers la formation et l'isolement des sels de vinylphosphoniums, en utilisant le phénol comme milieu réactionnel.<sup>8</sup>

Dans le cas où le groupe partant Y est un brome, la réaction d'élimination intervient encore, mais à un degré moindre que pour les substituants oxygénés puisqu'une partie du sel initial est récupérée en fin de réaction, même en présence de quantités équimolaires d'ions hydroxyde. Il faut noter en outre que la réaction en présence de quantités catalytiques de base ne redonne que le seul produit de départ: l'ion bromure ne peut donc initier le processus d'élimination. Ce dernier résultat n'est pas surprenant puisque les halogénures de phosphoniums (4a-c), qui se prêtent au mécanisme d'élimination en présence d'ions hydroxyde, sont thermiquement stables alors même qu'ils comprennent des ions halogénures libres.

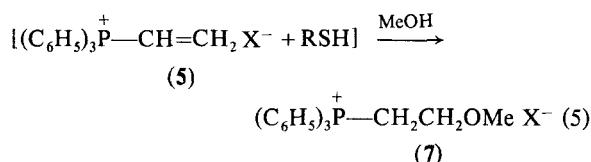
En ce qui concerne les groupes sulfurés ( $Y = \text{SEt}$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_5$ ), l'analyse du seul Tableau I ne permet pas de trancher entre deux interprétations possibles des résultats des essais 8, 9 et 10:

- dans la première, immédiate, l'élimination n'intervient pas pour les sels (4f) et (4g), que ce soit en présence de quantités catalytiques ou équimolaires d'ions hydroxyde.
- dans la deuxième interprétation,<sup>21</sup> illustrée par l'équation (5), le mécanisme d'élimination intervient, mais les thiols formés, beaucoup plus aptes que le méthanol à s'additionner sur le sel de vinylphosphonium (5), redéplacent constamment les équilibres du Schéma 1 vers les sels (4f) et (4g) de départ<sup>22</sup>, en présence de quantités équimolaires de base (essai 10), la réaction de décomposition classique  $\text{SN}_p$ , déplacerait finalement cet équilibre "impasse" vers la formation de l'oxyde de triphénylphosphine.



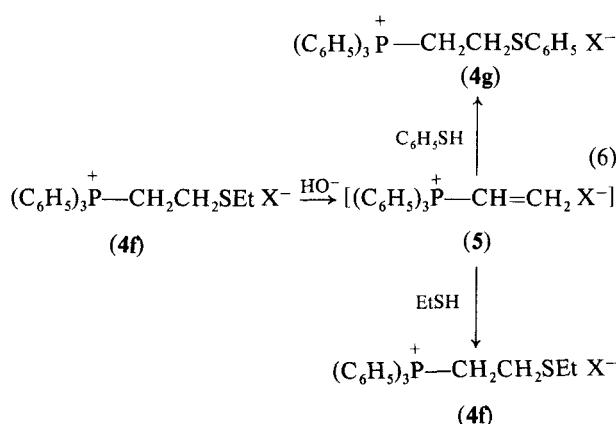
(4f):  $\text{R} = \text{Et}$

(4g):  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$

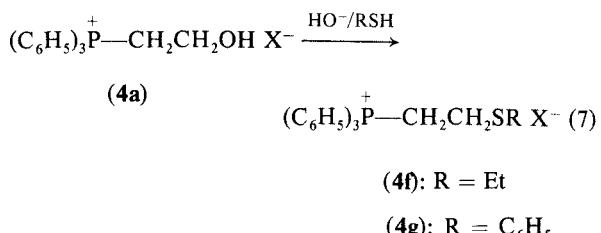


Divers essais de contrôle permettent cependant d'exclure cette deuxième interprétation.

En effet, le sel de phosphonium (4f) est récupéré inchangé lorsqu'il est traité dans les conditions de la réaction (4), en présence d'un excès de thiophénol comme composé ZH à hydrogène mobile:



Ce résultat montre bien qu'il n'y a pas formation du sel de vinylphosphonium (5), car celui-ci pourrait additionner concurremment les deux thiols pour conduire au minimum à un mélange des deux sels (4f) et (4g), sinon au sel (4g) pur. Dans cette réaction (6), compte-tenu des  $pK_a^{23}$  du thiophénol (8,3) et de l'éthanethiol (12,0), il est très vraisemblable que le milieu réactionnel ne contient pas d'ions hydroxyde libres et que les ions thiolates présents sont des nucléophiles trop mous pour initier le mécanisme d'élimination. Cette conclusion est vérifiée par le résultat de la réaction (7), dans laquelle le sel de phosphonium (4a) traité dans les conditions de la réaction (4) mais en présence d'un excès de thiophénol ou d'éthanethiol, est récupéré inchangé.



Comme l'essai 1 a déjà montré que le sel (4a) fournit le sel de vinylphosphonium (5) par action d'ions hydroxyde, le résultat de la réaction (7) confirme bien d'une part l'absence d'ions hydroxyde dans le milieu réactionnel lorsqu'on opère en présence d'un excès de thiol et d'autre part l'impossibilité pour les ions thiolates d'initier le processus d'élimination.

Les résultats obtenus dans ces réactions de contrôle (6) et (7) permettent bien d'exclure l'hypothèse, illustrée par l'équation (5), sur la plus grande aptitude des thiols, par rapport au méthanol, de s'additionner sur le vinylphosphonium (5). En effet, dans l'essai 10, où la base est utilisée en quantité équimolaire, l'ion thiolate libéré par élimination ne pourrait pratiquement pas régénérer du thiol par équilibre acide-base et ne pourrait donc pas déplacer l'ensemble des équilibres vers le sel de départ. Le sel de vinylphosphonium, s'il était formé, évoluerait donc vers le sel (7). L'absence de formation de ce dernier sel montre donc bien que le mécanisme d'élimination n'intervient pas à partir des sels (4f) et (4g) comportant des substituants soufrés.

#### Facteurs Déterminant le Départ des Groupes Y

Les résultats précédents permettent donc de cerner, pour les sels (4), le domaine d'intervention du

mécanisme d'élimination en fonction de la possibilité de départ des divers groupes Y:

- groupes partants: OH, OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OAc, Br,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^+$ <sup>24</sup>
- groupes non partants: OEt, SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, SEt.

Cette répartition des groupes Y est surprenante, car elle ne correspond pas à l'ordre de facilité de départ intrinsèque des groupes, que différents auteurs<sup>25</sup> ont établi dans l'étude des réactions d'élimination-1,2:



Par rapport à cette série, il apparaît que dans les sels (4), les groupes oxygénés, et tout particulièrement le groupe hydroxyle, possèdent une aptitude remarquable au départ. Une explication plausible de l'activation de ces groupes pour le mécanisme d'élimination pourrait résider dans l'intervention d'interactions intramoléculaires-1,4 dans les sels de phosphoniums (4). En effet, pour les substituants oxygénés la conformation la plus stable des sels (4) correspond à la conformation synclinale, par suite des interactions électrostatiques entre l'oxygène et le phosphore chargé positivement (Schéma 2). Cette

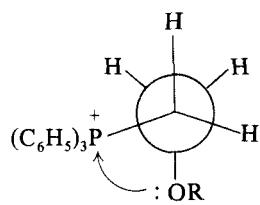


Schéma 2

conformation favorable à la réaction d'élimination *anti*, d'une part, et l'activation du groupe Y par apparition d'un caractère positif partiel sur celui-ci, d'autre part, faciliteraient donc le départ des groupes oxygénés. Il faut noter qu'une telle interaction électrostatique-1,4, de même type que celle postulée ici, a été mise en évidence<sup>26</sup> entre un groupe acétoxy et un centre ammonium par étude cinétique de l'hydrolyse basique de stéréoisomères de dérivés de l'acetylcholine.

Dans le cas où le groupe Y représente un groupe sulfuré, ou le brome, l'élimination n'est certainement pas favorisée de la même manière, car la mollesse du soufre, ou du brome, ne permet pas une telle interaction-1,4 avec le phosphore chargé positivement, centre électrophile dur.

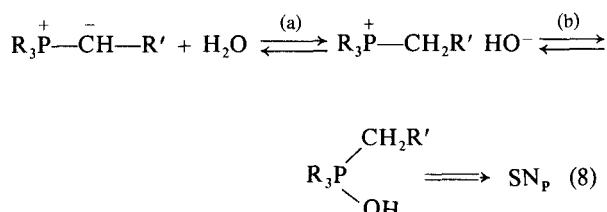
En définitive, l'influence de la nature du groupe Y

sur la possibilité d'intervention du mécanisme d'élimination paraît donc résulter de la superposition de deux facteurs:

- d'une part, la facilité de départ intrinsèque du groupe Y, fonction en particulier de la stabilisation de l'anion Y<sup>-</sup> et de la structure du sel<sup>27</sup>;
- d'autre part, la possibilité d'interactions entre le phosphore et le groupe Y dans l'état de transition.

## CONCLUSION

Jusqu'à présent, l'équilibre (a) de l'équation (8) n'avait été pris en compte que pour rattacher l'hydrolyse des ylures à l'hydrolyse basique des sels de phosphoniums.



En ce qui concerne la réaction normale de décomposition des sels de phosphoniums par hydrolyse basique, il est certain que l'équilibre (a) ne peut influer sur le mécanisme SN<sub>p</sub> puisque l'ylure, incapable d'évolution ultérieure, correspond à une impasse. Cette conclusion est confirmée par les résultats cinétiques obtenus par Aksnes,<sup>28</sup> lors de l'hydrolyse basique des sels de tétrabenzyl- et de téraphénylphosphoniums, qui sont susceptibles ou non de fournir l'ylure.

La situation est cependant différente lorsque l'ylure peut évoluer par lui-même. Bestmann et coll.<sup>29</sup> l'ont montré à propos de certaines réactions de cyclisation intramoléculaire observées en milieu basique aqueux. Pour notre part, nous avons eu l'occasion de le souligner à propos de réarrangements, correspondant au mécanisme SN<sub>mig</sub>, au cours de l'hydrolyse basique de certains sels de vinylphosphoniums.<sup>30</sup> Les résultats décrits ici sur les réactions d'élimination fournies par les sels de phosphoniums comportant un groupe partant sur le carbone en  $\beta$  du phosphore confirment donc bien l'importance que l'équilibre (a) peut avoir dans la réactivité des sels de phosphoniums en milieu alcalin aqueux.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les divers sels de phosphoniums (**4**) et (**7**) ont été préparés soit d'après la littérature, soit d'après l'un des modes opératoires suivants. Leurs caractéristiques [point de fusion, analyse centésimale (C, H, P), ainsi que leurs spectres RMN (<sup>1</sup>H) et IR] sont conformes à leur structure et aux données de la littérature: (**4a**),<sup>31</sup> (**4b**),<sup>3</sup> (**4c**),<sup>11</sup> (**4d**),<sup>3</sup> (**4e**),<sup>31</sup> (**4g**),<sup>3</sup> (**7a**)<sup>3</sup>.

*Bromure d'Acétoxy-2 Éthyl Triphénylphosphonium (**4c**)*

On porte à 100°C, pendant 16 h, un mélange de 7,74 g (20 mmoles) du sel (**4a**), 25 g (250 mmoles) d'anhydride acétique et une goutte d'acide sulfurique concentré. Après avoir concentré ce mélange réactionnel de moitié, il est versé sur 500 ccm d'éther. L'huile formée est décantée, puis reprise par de l'acétone à chaud à laquelle on ajoute ensuite AcOEt jusqu'à fin de précipitation. On obtient 7,9 g (18,4 mmoles, Rdt brut 92%) du sel (**4c**) (F = 142–148°C). La recristallisation dans acetone-AcOEt fournit 6,7 g (16,2 mmoles, Rdt pur 81%) du sel (**4c**) (F = 136–138°C).

*Bromure d'Éthoxy-2 Éthyl Triphénylphosphonium (**4d**)*

On porte à reflux pendant 36 h une solution de 7,74 g (20 mmoles) du sel (**4a**) dans 23 ccm d'une solution éthanolique de potasse 0,013 N. Les solvants sont ensuite chassés et le résidu est repris dans 30 ccm d'acétone à chaud. Par addition d'AcOEt jusqu'à fin de précipitation puis filtration, on obtient 8 g (19,3 mmoles, Rdt brut 96,5%) du sel (**4d**) brut. La recristallisation dans acétone-AcOEt fournit 7,3 g (17,6 mmoles, Rdt pur 88%) du sel (**4d**) (F = 179–180°C).

*Iodure d'Éthylthio-2 Éthyl Triphénylphosphonium (**4f**) (adapté de Schweizer et Bach<sup>3</sup>)*

On porte à reflux pendant 24 h un mélange de 1,85 g (5 mmoles) du bromure de vinyltriphenylphosphonium et 25 ccm d'éthanethiol anhydre. Le mélange réactionnel est versé sur 300 ccm d'éther, le résidu pâtre est repris dans CHCl<sub>3</sub>. La solution chloroformique est lavée avec une solution aqueuse de 1,5 g (10 mmoles) d'iodure de sodium, séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puis concentrée à sec. Le résidu est cristallisé dans acétone-AcOEt, pour fournir 1,9 g (4 mmoles, Rdt brut 80%) du sel brut. La recristallisation dans acétone-AcOEt fournit 1,79 g (3,72 mmoles, Rdt pur 74,5%) du sel (**4f**) pur (F = 135–137°C):

C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> IPS (M = 478,4)	Calc. %: Tr. %:	C 55,24 C 55,21	H 5,06 H 4,87	P 6,47 P 6,68
--	--------------------	--------------------	------------------	------------------

RMN (<sup>1</sup>H, CDCl<sub>3</sub>): massif (15 H, aromatiques) de 8,20 à 7,6 ppm; d.t. (2 H, P—CH<sub>2</sub>—) à 4,30 ppm (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,0 Hz; <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 12,0 Hz); d.t. (2 H, —CH<sub>2</sub>SEt) à 2,88 ppm (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,0 Hz; <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 14,0 Hz); q (2 H, —SCH<sub>2</sub>Me) à 2,73 ppm (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,0 Hz); t (3 H, —CH<sub>3</sub>) à 1,67 ppm (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,0 Hz).

*Bromure de Méthoxy-2 Éthyl Triphénylphosphonium (**7a**)*

Le mode opératoire est identique à celui utilisé ci-dessus pour le sel (**4d**): rendement pur 72,8%.

*Iodure de Méthoxy-2 Éthyl Triphénylphosphonium (**7b**)*

Ce sel est obtenu à partir du sel (**7a**) par lavage répété d'une solution chloroformique du sel (**7a**) avec plusieurs fractions

d'une solution aqueuse d'iodure de sodium en excès, F = 201–203°C (CHCl<sub>3</sub>—AcOEt).

*Modes Opératoires Généraux Pour la Réaction (4)*

*1 Quantité catalytique de base.* On porte à reflux pendant 24 h un mélange de sel (**4**) en solution dans 100 ccm de méthanol anhydre et une quantité catalytique (0,02 équivalent) d'une solution, titrée par acidimétrie, de potasse dans le méthanol anhydre. A la fin de la réaction, le mélange réactionnel est concentré à sec, et le résidu recristallisé dans CHCl<sub>3</sub>—AcOEt pour fournir le sel (**7**) pur. Les divers sels (**7**) sont caractérisés par leur point de fusion, leur spectre I.R. (KBr) et leur spectre de R.M.N. (<sup>1</sup>H, CDCl<sub>3</sub>), comparés à ceux d'un échantillon analytiquement pur.

*2 Quantité équimolaire de base.* A une solution, portée à reflux, des sels (**4**) dans 100 ccm de méthanol anhydre, on ajoute très lentement (l'addition dure de 3 à 5 heures) un équivalent de potasse en solution environ 0,01 N, titrée par acidimétrie, dans le méthanol anhydre. Après 24 h de reflux, le mélange réactionnel est concentré à sec, le résidu repris par un minimum de CHCl<sub>3</sub> et le bromure de potassium insoluble filtré. Le filtrat chloroformique fournit soit le sel (**7**), soit le sel de départ (les solvants de recristallisation sont choisis en conséquence).

Pour le sel (**4g**) (essai 10), où mélange réactionnel ne contient pas de sel de phosphonium, le résidu est recristallisé dans benzène-hexane pour fournir l'oxyde de triphénylphosphine.

## BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

1. Pour une bibliographie de cette réaction voir par exemple: H. Christol et H. J. Cristau, *Ann. Chim.* **6**, 191 (1971).
2. P. T. Keough et M. Grayson, *J. Org. Chem.* **29**, 631 (1964).
3. E. E. Schweizer et R. D. Bach, *J. Org. Chem.* **29**, 1746 (1964).
4. J. J. Brophy et M. J. Gallagher, *Austr. J. Chem.* **22**, 1405 (1969).
5. H. Christol, H. J. Cristau, J. P. Joubert et M. Soleiman, *C.R. Acad. Sci.* **279**(C), 167 (1974).
6. (a) S. Trippett et B. J. Walker, *J. Chem. Soc. (C)* **1966**, 887; (b) D. J. H. Smith et S. Trippett, *J.C.S. Chem. Comm.* **1972**, 191.
7. D. W. Allen, B. G. Hutley et T. C. Rich, *J.C.S. Perkin II* **1973**, 820.
8. H. Christol, H. J. Cristau et M. Soleiman, *Tetrahedron Letters* **1976**, 3321.
9. H. J. Bestmann, H. Häberlein et I. Pilz, *Tetrahedron* **20**, 2079 (1964).
10. J. J. Brophy et M. J. Gallagher, *Austr. J. Chem.* **22**, 1385 (1969).
11. H. Kunz, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 2001.
12. H. Kunz, *Phosphorus* **3**, 273 (1974).
13. H. Kunz, *Chem. Ber.* **109**, 2670 (1976).
14. H. Christol, H. J. Cristau et M. Soleiman, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 1381.
15. H. Christol, H. J. Cristau et M. Soleiman, *Tetrahedron Letters* **1975**, 1385.
16. Le choix du méthanol présente un intérêt supplémentaire, car l'absence de réaction d'élimination dans le cas des groupes alcoyles (Y = OR) rend la formation du sel (**7**) irréversible (Schéma I).

17. G. Aksnes et L. J. Brudvik, *Acta Chem. Scand.* **17**, 1616 (1963).
18. Il faut noter que la réaction (4) est bien caractéristique du mécanisme d'élimination avec formation du sel (5). En effet, la formation du sel (7) à partir du sel (4) ne peut correspondre qu'à deux voies: (a) processus d'élimination-addition illustré par le Schéma 1; (b) réaction  $SN_c$  de substitution nucléophile directe, sur le carbone en  $\beta$  du phosphore, du groupe Y par le groupe Z. Dans le cas des sels (4), il ne fait cependant pas de doute que la voie (b) ne peut être retenue lorsqu'on utilise le méthanol comme composé ZH pour piéger le sel de vinylphosphonium (5): dans l'essai 7, par exemple, l'ion hydroxyde, utilisé en quantité équimolaire, serait en compétition avec le méthanol, dans l'hypothèse d'une réaction  $SN_c$  pour fournir un mélange des sels (4a) et (7a), ce qui n'est pas le cas.
19. (a) M. Zanger, C. A. VanderWerf et W. E. McEwen, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 3806 (1959); (b) W. E. McEwen, G. Axelrad, M. Zanger et C. A. VanderWerf, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 3948 (1965).
20. H. Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem.* **634**, 1 (1960).
21. Une éventualité similaire ne peut être envisagée dans le cas du sel (4d) (Y = OEt), car le méthanol (ZH) et l'éthanol (YH) ont des réactivités sensiblement équivalentes.
22. Nous avons déjà signalé par ailleurs cette plus grande aptitude des thiols à s'additionner sur les sels de vinylphosphoniuns.<sup>5</sup>
23. J. Maurin et R. A. Paris, *C.R. Acad. Sci.* **232(C)**, 2428 (1951).
24. La possibilité de départ du groupe triphénylphosphonio par mécanisme d'élimination a été mise en évidence dans l'hydrolyse basique des sels d'éthylène-1,2 ou de vinylène-1,2 bis-triphénylphosphonium.<sup>15</sup>
25. (a) D. R. Marshall, P. J. Thomas et C. J. M. Stirling, *J.C.S. Chem. Comm.* **1975**, 940; (b) P. J. Thomas et C. J. M. Stirling, *J.C.S. Chem. Comm.* **1976**, 829; (c) R. A. Bartsch et J. F. Bennett, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 1376 (1969).
26. H. Kunz, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 919.
27. Un même groupe peut être, ou ne pas être, un groupe partant suivant la structure exacte du sel de phosphonium. Par exemple, le groupe SET est éliminé du sel (1),<sup>14</sup> alors qu'il ne l'est pas du sel (4f). La structure thiocétal du sel (1) confère, en fait, au groupe SET une facilité de départ intrinsèque supérieure à celle de ce même groupe dans le sel (4f), comportant une structure thioéther.
28. G. Aksnes et J. Songstad, *Acta Chem. Scand.* **16**, 1426 (1962).
29. (a) H. J. Bestmann, R. Härtl et H. Häberlein, *Liebigs Ann. Chem.* **718**, 33 (1968); (b) H. J. Bestmann et E. Kranz, *Chem. Ber.* **105**, 2098 (1972).
30. H. Christol, H. J. Cristau et M. Soleiman, *Bull. Soc. chim.* **1976**, 161.
31. D. Seyferth et J. Fogel, *J. Organometal. Chem.* **6**, 205 (1966).