

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>

LES TRIBROMURES DE PHOSPHONIUMS. AGENTS DE BROMATION DE SUBSTRATS ORGANIQUES

Henri-Jean Cristau^a; Eliane Torreilles^a; Philippe Morand^a; Henri Christol^a

^a Laboratoire de Synthèse Organique, MONTPELLIER Cédex

To cite this Article Cristau, Henri-Jean , Torreilles, Eliane , Morand, Philippe and Christol, Henri(1985) 'LES TRIBROMURES DE PHOSPHONIUMS. AGENTS DE BROMATION DE SUBSTRATS ORGANIQUES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 25: 3, 357 — 367

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508072751

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508072751>

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.

LES TRIBROMURES DE PHOSPHONIUMS. AGENTS DE BROMATION DE SUBSTRATS ORGANIQUES

HENRI-JEAN CRISTAU,* ELIANE TORREILLES,*
PHILIPPE MORAND et HENRI CHRISTOL

*Laboratoire de Synthèse Organique (U.A. N° 458). Ecole Nationale Supérieure
de Chimie-8, rue de l'Ecole Normale-34075-MONTPELLIER Cédex*

(Received March 17, 1985)

The reactivities and selectivities of phosphonium tribromides **1-4** towards ketones and their ketals, in the presence of other functional group reactive towards bromide (free enolic position, activated aromatic ring or double bond), are studied and compared with the trimethyl phenyl ammonium tribromide **5**.

The abilities of the two kinds of tribromides are similar, with a better selectivity of phosphonium salts toward unsaturated ketones, which is probably induced by the greater stability of the ion-pair in phosphonium salts. They act essentially by the tribromide without specific bond interactions between phosphorus and heteroatom of the substrate.

La réactivité et la sélectivité de plusieurs tribromures de phosphoniuns **1-4** ont été comparées à celle du tribromure d'ammonium **5** dans la bromation de cétone, ou de leurs acétals, possédant plusieurs sites de bromation: une position énolique libre et soit un noyau aromatique activé, soit une double liaison, soit encore une deuxième position énolique non équivalente. Cette étude comporte l'emploi de différents milieux réactionnels: THF anhydre ou aqueux, dichlorométhane.

Dans tous les cas, les tribromures de phosphoniuns s'avèrent des réactifs de bromation d'une efficacité et d'une sélectivité tout à fait comparables à celle du P.T.T. **5**. Ils agissent essentiellement par l'ion tribromure lui-même sans qu'il y ait intervention d'associations spécifiques entre la cétone et l'ion phosphonium. Une meilleure sélectivité des tribromures de phosphoniuns est observée dans la bromation d'une cétone α,β -insaturée, la benzalacétone, et doit être reliée à une plus grande stabilité de la paire d'ions tribromure-onium dans le cas des phosphoniuns.

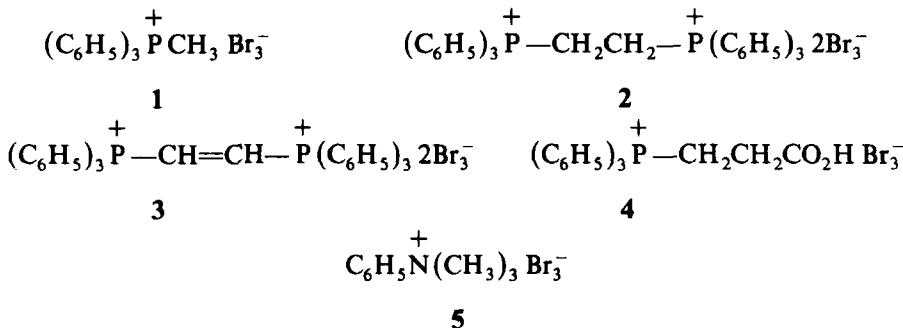
INTRODUCTION

Les sels de phosphoniuns à anion réactif (Br_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, BH_4^- , F^- ...) ont été peu utilisés en synthèse organique.¹ Nous avons cherché à évaluer leur intérêt synthétique en comparant leur réactivité à celle de leurs homologues ammoniums. L'atome de phosphore se distingue en effet de celui de l'azote, dans les sels d'oniums, par son caractère électrophile dur et par ses orbitales d vacantes qui lui permettent de fixer un cinquième ligand.² Contrairement à l'azote il peut donc établir des interactions fortes avec les sites nucléophiles durs du substrat organique ou avec l'anion réactif lui-même. Les interactions peuvent avoir une incidence directe sur la chimio- et la régiosélectivité des réactions du substrat avec l'anion réactif associé au sel d'onium.

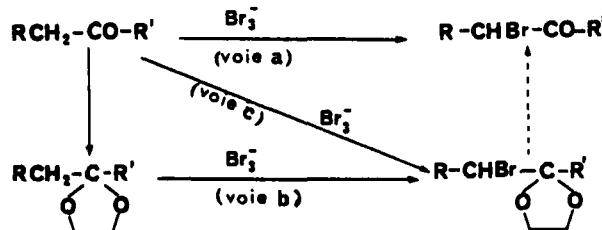
Dans ce travail nous avons considéré les tribromures des phosphoniuns **1** à **4**, dont nous avons comparé l'aptitude bromante à celle du tribromure de

*Author to whom all correspondence should be addressed.

triméthylphénol ammonium (P.T.T.) **5**, agent bien connu de bromation des composés carbonylés et de leurs dérivés.³



La bromation sélective des composés carbonylés est souvent une étape importante en synthèse organique. Elle peut être effectuée directement en utilisant les ions tribromures et le substrat cétonique non modifié, dans un solvant approprié (Schéma 1, voie *a*), ou selon un processus en trois étapes comportant le blocage de la fonction carbonyle par acétalisation, suivi de la bromation puis de la déprotection (voie *b*). L'α-bromoacétalisation de certaines cétones a même été récemment décrite dans un procédé "one-pot" (voie *c*)⁴, qui réduit en fait la voie (*b*) à une seule manipulation.



SCHEMA 1

Nous avons testé les tribromures de phosphonium **1–4** et d'ammonium **5** selon les différentes voies du Schéma 1, dans le cas de cétones, ou de leurs acétals, possédant plusieurs sites de bromation: une position énolique libre et soit un noyau aromatique activé, soit une double liaison, soit encore une deuxième position énolique non équivalente. Notre étude comporte également l'emploi de plusieurs types de solvants (THF anhydre, THF aqueux, et dichlorométhane), car l'influence du milieu réactionnel sur le cours de la réaction a déjà été soulignée dans le cas des tribromures d'ammoniums.⁵

RESULTATS

1. Bromation d'arylméthylcétones ou de leur acétal en milieu anhydre (THF et CH₂Cl₂)

a) Bromation des cétones. Dans le Tableau I sont rassemblés les résultats de l'étude comparative concernant la bromation de trois arylméthylcétones par chacun des tribromures **1 à 5**, utilisé en quantité équimoléculaire, à la température ambiante, en

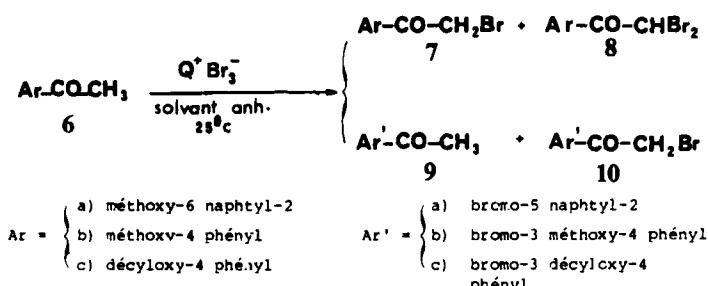
TABLEAU I

Bromation d'aryl méthyl cétones par des tribromures de phosphoniums et d'ammonium ($Q^+ Br_3^-$)

Substrat	Réactif	Solvant anh.	Produit ^a (%)		Temps (h)
			7	8	
6a	1	THF	65	15	1
	2	THF	45	20	6
	3	THF	55	25	1.45
	4	THF	50	30	6
	5	THF	55	25	3
6b	1	THF	50	35	1
	2	THF	40	25	6
	3	THF	40	30	2.5
	4	THF	55	20	6
	5	THF	40	30	4
6c	1	THF	60	20	1
	2	THF	60	20	8
	3	THF	60	20	6
	4	THF	40	20	7
6a	1	CH_2Cl_2	89	< 5	4
	3	CH_2Cl_2	85	~ 4	2
	5	CH_2Cl_2	81	10	2.5
6b	3	CH_2Cl_2	83		3.5
6c	1	CH_2Cl_2	85		2.5

^a La quantité de produit de départ présent en fin de réaction représente le complément à 100 des valeurs exprimées.

milieu tétrahydrofurane ou dichlorométhane (Schéma 1, voie *a*). L'identification des produits obtenus ainsi que l'estimation de leurs proportions respectives ont été effectuées par analyse chromatographique (CPV) et spectrographique (¹H RMN) du brut réactionnel. Au bout d'un certain temps, le mélange réactionnel, qui n'évolue plus, est constitué dans tous les cas de cétone de départ et de dérivés bromés. (Schéma 2)



SCHEMA 2

Lorsque le solvant est le THF anhydre, la réaction est terminée en une heure avec le sel d'ammonium **5**, alors qu'avec les sels de phosphoniums elle nécessite plusieurs heures.

Même plus lents, les tribromures de phosphoniums se révèlent être des réactifs bromants d'une efficacité comparable à celle du tribromure d'ammonium **5**: le taux

global de bromation est pratiquement toujours égal à 100%. De même leurs chimiosélectivités sont sensiblement identiques: dans tous les cas la bromation a lieu uniquement en α du groupe carbonyle et non sur le noyau aromatique, même s'il est activé par un groupe méthoxy. Toutefois, dans ce type de réaction sur la cétone libre, pour tous les tribromures de phosphoniums et d'ammonium testés, il est difficile d'éviter, à côté de l' α -bromocétone désirée, la formation de petites quantités de l' α,α' -dibromo cétone correspondante (qui, d'ailleurs, d'une point de vue préparatif, peut être aisément éliminée par simple chromatographie sur colonne de silice).

Il faut remarquer que, dans le THF, le milieu réactionnel est neutre,⁵ car au fur et à mesure que HBr se forme, il réagit avec le solvant pour donner du bromobutanol. Cette propriété du solvant est particulièrement intéressante dans le cas où le substrat possède des groupements sensibles à l'acidité du milieu.

Nous avons aussi réalisé la bromation de certaines cétones **6** dans le CH_2Cl_2 . Dans ce cas, l'acide bromhydrique présent dans le milieu peut avoir pour effet de favoriser l'énolisation de la cétone, donc d'accélérer la réaction de bromation du substrat et également de ralentir la bromation ultérieure de l' α -bromocétone formée en son homologue gem-dibromé.⁶ Effectivement, c'est bien ce qu'on observe avec les tribromures de phosphoniums (Tableau I): la réaction arrêtée après environ 2 heures de contact fournit un mélange de produit de départ et de dérivé **7** bromé en α du carbonyle dans le rapport d'environ 15/85, le composé **8** de dibromation n'étant révélé qu'à l'état de traces. Par contre, avec le tribromure de triméthylphénylammonium **5**, il est difficile d'éviter la formation du composé **8** qui représente 10% du mélange réactionnel final.

b) Bromation des dioxolannes. Pour obtenir une meilleure sélectivité lors de la conversion de la cétone en son dérivé **7** monobromé, on peut procéder selon la voie *b*, c'est-à-dire en bloquant au préalable la fonction cétone sous forme de dioxolanne.⁷

Dans le THF, comme indiqué dans le Tableau II, les tribromures de phosphoniums et d'ammonium sont alors des agents entièrement chimiosélectifs: ils conduisent uniquement à l' α -bromocétone correspondante **7**.

Par contre, en milieu CH_2Cl_2 , la réaction n'est pas chimiosélective car il y a formation du mélange des cétones libres, mono- et dibromées **7** et **8**. Ce résultat est normal, puisque l'acide bromhydrique formé n'est pas piégé par le solvant et peut réagir sur les dioxolannes **11** et **12** pour les cliver en cétones correspondantes.

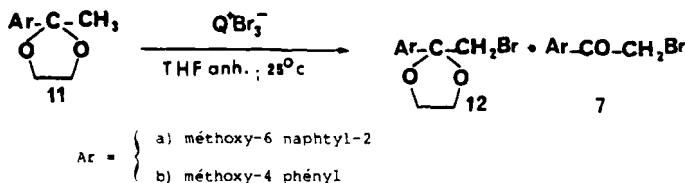
TABLEAU II

Bromation d'acétals en milieu T.H.F. anhydre par des tribromures de phosphoniums

Substrat ^a	Réactif	Solvant anh.	% Produits ^b				Temps (h)
			11	12	7	8	
11a	1	THF	5	75	20	0	2
11b	1	THF	15	45	40	0	1.45
11b	5	THF	0	50	50	0	2.15
11b	1	CH_2Cl_2	0	0	70	15	3

^aRéactif et substrat sont utilisés en quantités équimoléculaires.

^bProportion en produit de départ restant et en produits formés.



SCHEMA 3

2. Bromation d'arylméthylcétones par les tribromures en milieu protique

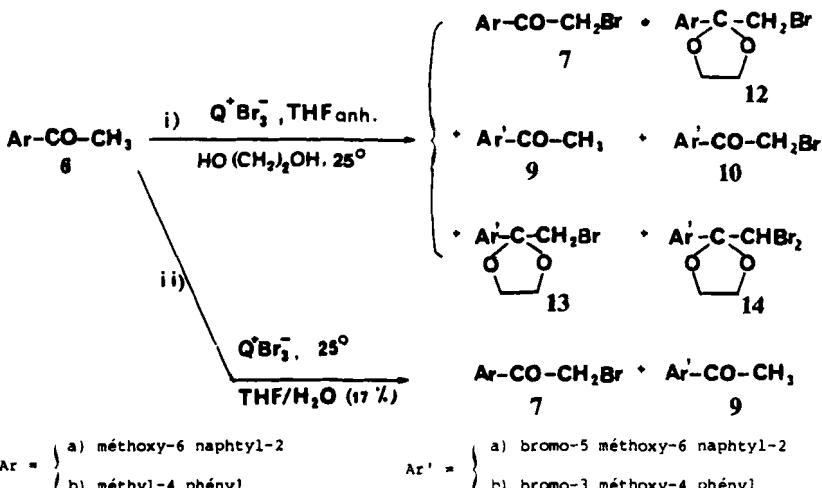
La possibilité de bromation des arylméthylcétones selon la voie *c* du Schéma 1 consiste à utiliser une méthode "one-pot",⁴ au cours de laquelle on réalise *in-situ* l'acétalisation de la cétone et sa bromation. Les résultats notés dans le Tableau III indiquent que, lorsqu'il s'agit d'une cétone **6** dont le noyau aromatique est suffisamment activé, comme dans le cas du substrat **6a**, il y a à la fois bromation en α du carbonyle et sur le noyau.

TABLEAU III

Bromation d'arylméthyl cétones en milieu protique par les tribromures

Substrat ^a	Réactif	Type	% Produit					Temps (h)
			6	7	9	12	10	
6a	4	i	20	5	15	30	5	24
6a	5	i	5	5	30	30	5	24
6b	5	i	20	0	80			24
6a	1	ii	15	85				30
6a	4	ii	20	80				25
6a	5	ii	10	90				25
6b	1	ii	100	0				25
6b	4	ii	55	45				25
6b	5	ii	90	10				27

^a Réactifs et substrats sont utilisés en quantités équimoléculaires.



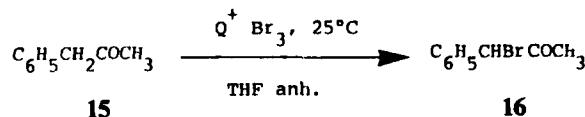
SCHEMA 4

Toutefois, il faut noter que la nature du milieu a été modifiée en cours de réaction, car le blocage de la fonction carbonyle par le glycol s'accompagne de la formation d'eau. Les résultats du tableau III sont donc logiques, si l'on se réfère aux travaux de A. Marquet⁵ sur l'incidence de la présence d'eau sur les vitesses relatives des réactions d'énoncés et de bromation sur le noyau aromatique de la méthoxy-6 naphtyl-2 méthyl cétone **6a** par le tribromure de phényltriméthylammonium **5**: alors que dans le THF anhydre il y a uniquement bromation sur le groupe acétyle, en milieu THF aqueux ($H_2O/THF : 17/83$), par contre, c'est la bromo-5 méthoxy-6 naphtyl-2 méthyl cétone **9a** qui est essentiellement formée. Pour notre part, nous avons bien obtenu les changements de sélectivité attendus, en faisant réagir les tribromures **1** à **5** sur la méthoxy-6 naphtyl-2 méthyl cétone **6a** dans le THF aqueux (Tableau III). Par contre, avec la méthoxy-4 phényl méthyl cétone **6b**, la régiosélectivité de bromation observée dans le THF anhydre n'est pas modifiée par l'emploi de THF aqueux: dans tous les cas on obtient, avec un rendement plus faible que dans le THF anhydre, l' α -bromométhyl cétone **7b** correspondante.

3. Bromation d'une dialkylcétone non symétrique en milieu THF anhydre

Dans le cas d'une cétone non symétrique, telle que la benzylméthylcétone, la bromation s'effectue sélectivement en α du groupe carbonyle, sur le carbone le plus substitué et le plus énolisable, aussi bien par un tribromure de phosphonium que d'ammonium (Tableau IV).

TABLEAU IV



Bromation de la benzylméthylcétone

Substrat ^a	Réactif ^a	Produits ^b %		Temps (h)
		15	16	
15	1	20	80	1.25
15	5	15	85	1.25

^a Substrats et réactifs sont utilisés en quantités équimoléculaires.

^b Nous donnons les % en produits présents en fin de réactions. La HPLC révèle dans les deux cas la présence d'une trace de benzyl bromométhyl cétone, qui n'est pas perceptible par RMN.

4. Bromation d'une cétone α,β -insaturée et de son acétal

Vis-à-vis d'une cétone α,β -insaturée, telle que la benzalacétone **17a**, le tribromure de triphénylméthylphosphonium **1** s'avère être un réactif hautement sélectif puisqu'il conduit aux α -bromo et α,α' -dibromométhylcétones correspondantes (Tableau V)

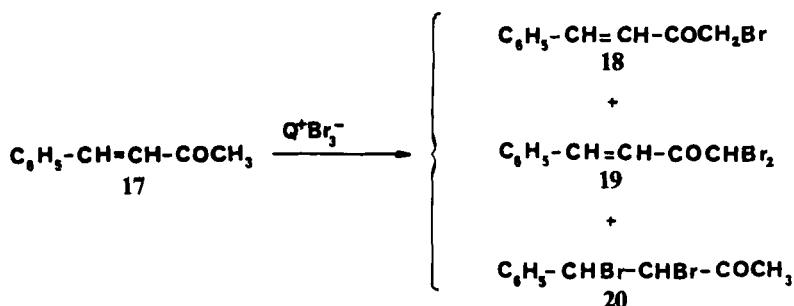
TABLEAU V

Substrat	Réactif	ρ^a	Solvant	Produits				Temps (h, mn)
				17	18	19	20	
17	1	1	THF anh.	15	65	20	b	4.55
17	1	2	THF anh.	0	20	80	b	2.15
17	5	1	THF anh.	6	66	9	20	0.30
17	1	1	THF/H ₂ O (83/17)	18	8	0	74	0.50
17	1	1	THF anh.	0	100	0	0	0.45
17	1	1	CH ₂ Cl ₂ anh.	12	70	14	4	1.00
17	5	1	CH ₂ Cl ₂ anh.	17	65	8	10	1.00

^a ρ = rapport molaire réactif Q⁺Br₃⁻/substrat^bA peine perceptible en HPLC et non en RMN.

sans que la double liaison ne soit très touchée. Par contre, le tribromure de triméthyl phénol ammonium **5** transforme la benzalcétonne en α -bromo et α,α' -dibromométhyl styryl cétones, **18a** et **19a**, mais aussi en dibromo-3,4 phénol-4 butanone-2 **20a** avec un rendement de 20% pour cette dernière. (Schéma 5)

La sélectivité du tribromure de triphényl méthyl phosphonium **1** vis-à-vis de cétones α,β -éthyléniques peut être améliorée en bloquant au préalable la fonction cétone. C'est ainsi que la bromation du styryl-2 méthyl-2 dioxolanne-1,3 **17b** est régiosélective et conduit uniquement au styryl-2 bromométhyl-2 dioxolanne-1,3 **18b** (Tableau V).



SCHEMA 5

Notons que si la réaction de bromation de la benzalacétone **17a** par le tribromure **1** est effectuée dans le THF aqueux, il y a essentiellement formation de la dibromo-3,4 phénol-4 butanone **20a**. Enfin, en milieu CH₂Cl₂, la benzalacétone est très rapidement bromée par les tribromures de phosphonium **1** et d'ammonium **5**, et, dans ce milieu également la régiosélectivité du premier est meilleure que celle du second.

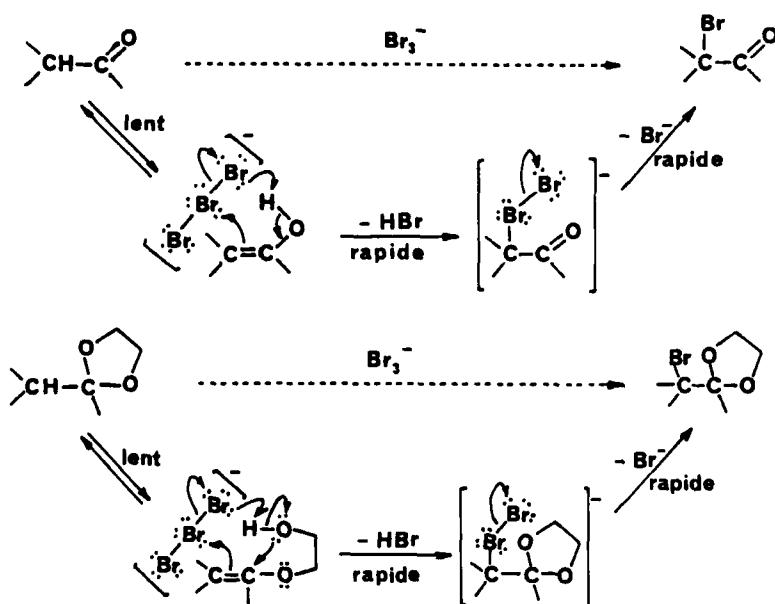
DISCUSSION

L'ensemble de nos résultats montre que les deux familles de tribromures d'ammonium et de phosphonium ont des propriétés bromantes similaires.

Avec les arylméthylcétones étudiées, la bromation est dans tous les cas pratiquement quantitative, mais, le plus souvent, les tribromures de phosphoniums réagissent un peu plus lentement que ceux d'ammoniums. Cette différence de réactivité est probablement due à la plus ou moins grande aptitude des paires d'ions à libérer l'anion tribromure. En effet, des études⁷ sur la conductance de perhalogénures d'ammoniums et de phosphoniums ont montré que la constante d'association de la paire d'ions est plus grande lorsque l'atome central est le phosphore, ce qui correspond bien à la réactivité moindre de l'ion tribromure dans les tribromures de phosphoniums. De même, nous avons signalé que, parmi les sels de phosphoniums étudiés, le tribromure de carboxyéthyl-2 triphénylphosphonium **4** est le plus réactif. Cette réactivité supérieure peut être imputée à une plus grande dissociation de la paire d'ions; en effet, dans ce sel de phosphonium il peut s'établir une interaction directe entre l'atome de phosphore chargé positivement et les oxygènes de la fonction carboxylique, qui a pour effet de diminuer la force d'association entre l'anion tribromure et le cation phosphonium.

En milieu anhydre, aussi bien pour les différentes classes de cétones étudiées que pour leurs acétals, les chimio- et régio-sélectivités observées (bromation sur la position énolique) sont tout à fait similaires pour les tribromures d'ammoniums et de phosphoniums.

Ces sélectivités, différentes de celles observées avec le brome moléculaire,⁸ montrent bien que dans tous les cas l'agent bromant est l'ion tribromure. Compte-tenu d'une part des résultats de Tchoubar,⁵ qui a montré que les substrats sont bromés sous leur forme énolique par les ions tribromures, et, d'autre part, de la structure complexe-ate des ions tribromures,⁹ qui confère un caractère anionotropique aux bromes fixés à l'atome central, les bromations par les tribromures peuvent donc être formulées suivant le Schéma 6.



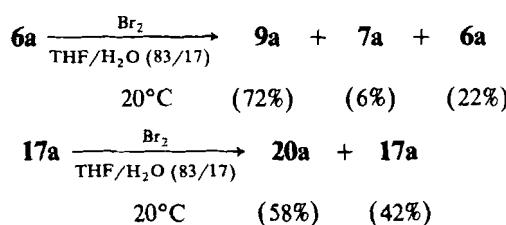
SCHEMA 6

En milieu anhydre, les tribromures d'ammoniums et de phosphoniums intervenant par l'ion tribromure manifestent des sélectivités similaires. Mais, on peut enregistrer néanmoins quelques légères différences de sélectivité dans la bromation des deux sites réactifs d'un substrat tel que la benzalacétone, en particulier: le tribromure de phosphonium **1** ne brome pratiquement que la position énolique tandis que le tribromure d'ammonium **5** fournit 10 à 20% de bromation sur la double liaison. De même on peut relever une différence dans le rapport des mono et dibromations des positions énoliques, qui montre en général une sélectivité légèrement supérieure dans le cas du tribromure d'ammonium. Il est vraisemblable que ces différences de sélectivité pourraient être interprétées dans le cadre général du concept réactivité/sélectivité¹⁰ en tenant compte de la réactivité variable de l'ion tribromure en fonction de la stabilité de la paires d'ions "tribromure-cation onium". Il n'apparaît donc pas un effet spécifique de l'ion phosphonium par interaction forte de celui-ci avec le substrat. Cette absence apparente de spécificité n'est pas due à des interactions prédominantes de l'ion phosphonium avec le solvant oxygéné THF, à caractère de base dure, puisqu'en opérant avec le CH₂Cl₂ on observe aussi des réactivités et sélectivités sensiblement équivalentes.

En milieu protique, dans le THF aqueux, aussi bien que dans la méthode "one-pot" on observe des différences de sélectivité pour certains substrats, par rapport aux résultats obtenus en milieu anhydre. C'est le cas avec la méthoxy-6-naphtyl-2 méthyl cétone **6a**, qui est alors bromée sur le noyau aromatique, et avec la benzalacétone **17a**, dont la bromation s'effectue préférentiellement sur la liaison C=C. Ce changement de sélectivité peut être lié non seulement au ralentissement de la bromation des positions énoliques dans ce milieu, mais aussi à un processus de dissociation de l'ion tribromure, en bromure et brome moléculaire sous l'influence des composés protiques:⁵



Les résultats observés en milieu protique correspondent en fait à la bromation concomitante par chacun des agents bromants présents dans le milieu, l'ion tribromure lui-même et surtout le brome moléculaire provenant de sa dissociation. En effet, nous avons pu vérifier que la bromation des cétones **17a** et **6a** par le brome moléculaire en milieu THF aqueux fournit bien les mêmes composés que ceux obtenus dans les mêmes conditions avec les sels de tribromure:



CONCLUSION

La réactivité et la sélectivité de plusieurs tribromures de phosphoniums ont été comparées à celles du PTT, dans la bromation de méthylcétones, ou de leur acétal, possédant un deuxième site de bromation (noyau aromatique activé, double liaison,

deuxième position énolique). Quelque soit la nature du substrat et du solvant (THF anhydre ou aqueux, CH_2Cl_2), les tribromures de phosphoniums s'avèrent des réactifs de bromation d'une efficacité et d'une sélectivité tout à fait comparables à celles des tribromures d'ammoniums.

Dans les différentes conditions réactionnelles utilisées il n'a pas été possible de mettre en évidence des associations spécifiques entre le substrat et l'ion phosphonium, qui entraîneraient des différences sensibles de chimio- et de régiosélectivité. Dans tous les cas, les tribromures de phosphonium et d'ammonium interviennent comme agents bromants par l'ion tribromure lui-même; et, selon toute vraisemblance, les légères différences de sélectivité enregistrées, en particulier dans la bromation plus sélective de la benzalacétone par le tribromure de phosphonium, sont dues essentiellement aux différences de stabilité des paires d'ions.

Les tribromures de phosphoniums présentent donc toutes les qualités pour connaître à l'avenir un développement important comme agents bromants, sélectifs et doux, en synthèse organique.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les tribromures de phosphonium sont préparés selon la méthode utilisée par A. Marquet³ pour obtenir le tribromure de triphénylméthyl ammonium.¹⁻⁴ Elle consiste en l'action de brome sur les bromures de phosphoniums correspondants, dont les synthèses ont été décrites par ailleurs.^{11,12,1} Leurs caractéristiques sont données dans le Tableau VI.

L'évolution cinétique des réactions de bromation étudiées, est suivie en effectuant des prélèvements, à intervalles réguliers, par l'intermédiaire d'une seringue hypodermique, dans le milieu réactionnel maintenu sous atmosphère d'azote, à l'abri de l'humidité. Après extraction (éther, HNaSO_3 , H_2O) le mélange obtenu est analysé sans autre purification. La reproductibilité de toutes les réactions a été vérifiée.

L'analyse des mélanges est faite par ^1H RMN (Tableau VII), et par chromatographie HPLC sur colonne μ porasil, l'éluant étant un mélange hexane:chloroforme, dont les proportions respectives dépendent de la cétone concernée. L'authenticité des produits a été vérifiée par comparaison avec des échantillons purs de chacun d'eux préparés par d'autres voies. L' α,α' -dibromoacetyl-2 méthoxy-6 naphthalène¹³ résulte de l'action de deux molécules de tribromure de triphényl méthylammonium 5, sur la cétone correspondante non bromée. Les α,α' -dibromométhyl p.alkoxy phénol cétones sont préparées par action directe de brome moléculaire en milieu acide acétique sur la cétone parente non bromée. Notons

TABLEAU VI
Caractéristiques des tribromures de phosphoniums 1 à 4

F°C	1 ^a 107-108	2 ^a 186-188	3 ^a 196-198	4 ^a 139-140 ¹
Sol. ^b	1190	7	6	250
% C Tr.	44.18	43.97	44.40	40.75
Calc.	44.10	44.18	44.27	40.07
% H Tr.	3.56	3.35	2.93	3.56
Calc.	3.48	3.29	3.1	3.71
% P Tr.	6.02	5.86	6.01	5.51
Calc.	5.99	6.01	6.01	5.75
% Br Tr.	46.23	46.48	46.52	44.96
Calc.	46.42	46.51	46.60	45.28

^aSon spectre ^{31}P RMN est identique à celui du bromure dont il dérive.

^bSolubilité en g/l dans le THF; insoluble dans le méthanol.

TABLEAU VII

Spectre ^1H RMN: Signaux caractéristiques des dérivés bromés synthétisés. δ en ppm (CDCl_3)

7a:	δ COCH_2Br , s. 4.57 (2 H); δ OCH_3 , s. 4.00 (3 H)
7b:	δ COCH_2Br , s. 4.57 (2 H); δ OCH_3 , s. 3.94 (3 H)
7c:	δ COCH_2Br , s. 4.45 (2 H); δ OCH_2 , t. 4.10 (2 H)
8a:	δ COCHBr_2 , s. 6.85 (1 H); δ OCH_3 , s. 4.00 (3 H)
8b:	δ COCHBr_2 , s. 6.73 (1 H); δ OCH_3 , s. 3.94 (3 H)
8c:	δ COCHBr_2 , s. 6.73 (1 H); δ OCH_2 , t. 4.10 (2 H)
9a:	δ COCH_3 , s. 2.70 (3 H); δ OCH_3 , s. 4.11 (3 H)
10a:	δ COCH_2Br , s. 4.55 (2 H); δ OCH_3 , s. 4.10 (3 H)
11a:	δ $\text{C}-\text{CH}_3$, s. 1.70 (3 H); δ OCH_3 , s. 3.75 (3 H)
11b:	δ $\text{C}-\text{CH}_3$, s. 1.70 (3 H); δ OCH_3 , s. 3.75 (3 H)
12a:	δ $\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$, s. 3.70 (2 H); δ OCH_3 , s. 3.80 (3 H)
12b:	δ $\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$, s. 3.65 (2 H); δ OCH_3 , s. 3.80 (3 H)
13a:	δ $\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$, s. 3.70 (2 H); δ OCH_3 , s. 4.12 (3 H)

que dans ces conditions, le méthoxy-6 acetyl-2 naphtalène est transformé en bromo-5 méthoxy-6 (α -bromoacetyl)-2 naphtalène. Quant aux α -bromocétones, elles ont été isolées à partir des mélanges réactionnels, par chromatographie sur colonne de silice.

L'analyse quantitative des mélanges est faite par chromatographie HPLC, en utilisant le dibromo-1,5 pentane comme étalon interne.

REFERENCES

1. V. W. Armstrong, N. H. Chishti et R. Ramage, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 373.
2. H. Kung, *Liebigs Ann. Chem.*, **1975**, 919.
3. A. Marquet et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. F.*, **1962**, 90.
4. S. Wisweswariah, C. Prakash, V. Bhushan et S. Chandrasekaram, *Synthesis*, **1983**, 309.
5. A. Marquet, J. Jacques et B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim. F.*, **1965**, 511.
6. J. Levisalles, B. Castro et M. Jozefowicz, *Chimie Organique, dynamique Chimique*, Flammarion Sciences, **1973**, 129.
7. A. I. Popov et N. E. Skelly, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 5309, (1954); **77**, 5506, (1955).
8. H. A. Weidlich et M. Meyer-Delius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **72**, 1941, (1939).
9. G. Wittig, *Quart. Rev.*, **20**, 191, (1966).
10. B. Giese, *Ang. Chem. Int. Ed.*, **16**, 125, (1977).
11. G. Wittig, H. Eggers et P. Duffner, *Liebigs Ann. Chem.*, **619**, 10 (1958).
12. H. Christol, H. J. Cristau et J. P. Joubert, *Bull. Soc. Chim. F.*, **1974**, 1421.
13. A. Marquet et J. Jacques, *J. Org. Synth.*, **53**, 111, (1975).