

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>

### UTILISATION DU BROMHYDRATE DE TRIPHÉNYLPHOSPHINE POUR LA SYNTHÈSE DE SELS D'ALKYLTRIPHÉNYLPHOSPHONIUM

A. Hercouet<sup>a</sup>; M. Le Corre<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Synthèse Organique, Rennes Cedex, France

**To cite this Article** Hercouet, A. and Corre, M. Le(1987) 'UTILISATION DU BROMHYDRATE DE TRIPHÉNYLPHOSPHINE POUR LA SYNTHÈSE DE SELS D'ALKYLTRIPHÉNYLPHOSPHONIUM', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 29: 1, 111 — 113

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648708072844

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648708072844>

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.

## COMMUNICATION

### Utilisation du Bromhydrate de Triphénylphosphine pour la Synthèse de Sels d'Alkyltriphénylphosphonium

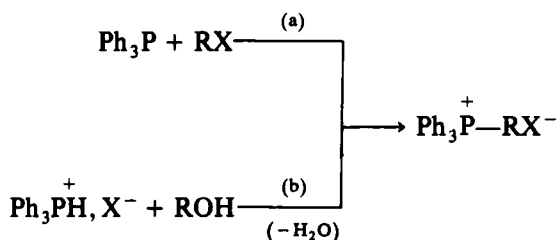
A. HERCOUET et M. LE CORRE\*

*Laboratoire de Synthèse Organique, Avenue du Général Leclerc, U.A. CNRS  
n° 415, 35042 Rennes Cedex, France.*

(Received November 5, 1985; in final form January 21, 1986)

Alkyltriphenylphosphonium salts can be obtained with good yields from the condensation between alkyl chlorides and triphenylphosphonium bromide.

Les sels de phosphonium sont généralement obtenus par action de la triphénylphosphine sur un dérivé halogéné ou d'un halogénure de triphénylphosphonium sur un alcool<sup>1</sup>



Bien que la triphénylphosphine présente de bonnes propriétés nucléophiles, l'obtention des sels de phosphonium selon la voie (a) n'est généralement rapide qu'avec les dérivés bromés, quant à la seconde voie, elle présente l'inconvénient d'être assez lente et d'entraîner la libération d'une molécule d'eau qu'il est quelquefois difficile d'éliminer par la suite.

Dans le cadre de recherches sur la réactivité du bromure de triphénylphosphonium, nous avons observé que ce sel,<sup>2</sup> à la différence de la triphénylphosphine, conduit facilement aux sels d'alkyltriphénylphosphonium à partir des chlorures d'alkyle.

Le tableau ci-dessous représente les rendements en sels obtenus après 1 h de réaction, dans des conditions de concentration et de température identiques pour  $\text{Ph}_3\text{P}$  et  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{H}, \text{Br}^-$ , avec un équivalent de dérivé chloré. A titre de comparaison, les rendements des sels obtenus dans les conditions habituelles (toluène au reflux) ont été mentionnés pour les dérivés 1-4.

\*Author to whom all correspondence should be addressed.

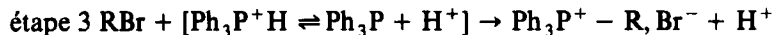
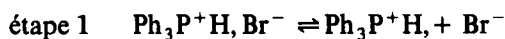
Rdts (%) en sels d'alkylphosphonium<sup>a</sup>

	Ph <sub>3</sub> P		Ph <sub>3</sub> P <sup>+</sup> H, Br <sup>-</sup>		Litt.
	DMF	Toluène	DMF	F(°C)	
(1) <i>n</i> - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	2	< 1	65	240-2	241-3 <sup>4</sup>
(2) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl	24	14	100	282-4	280.5 <sup>5</sup>
(3) ClCH <sub>2</sub> -CN	10	29	73	255-7	256 <sup>6</sup>
(4) ClCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	10	45	74	160-1	164 <sup>7</sup>
(5) ClCH <sub>2</sub> -CH=CH-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	20	-	100	177-9	179-180 <sup>8</sup>

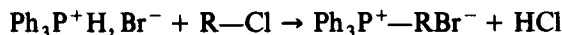
(a) après une heure à 70°C dans le DMF et à reflux dans le toluène pour une concentration de 1 mM par ml de solvant pour les essais (2-5) et de 5 mM par ml de solvant pour l'essai (1).

L'examen du tableau montre que, quelle que soit la nature du dérivé chloré, le rendement de quaternisation est toujours supérieur avec le bromure de triphénylphosphonium.

Ces résultats, a priori très surprenants puisque la protonation diminue le caractère nucléophile de la phosphine, peuvent être interprétés par la séquence réactionnelle ci-dessous:



Lors de la première étape il y aurait, au sein d'un solvant très polaire comme le DMF, dissociation de la paire d'ions avec libération d'un ion bromure très nucléophile, celui-ci, lors du second stade, réagirait sur le dérivé chloré pour conduire au bromure d'alkyle. La troisième étape qui conduit de manière irréversible au sel d'alkylphosphonium est possible en raison de l'équilibre existant entre l'ion triphénylphosphonium et la phosphine. Ce mécanisme a été confirmé par la mise en évidence de bromure de benzyle lors de la condensation réalisée avec le chlorure de benzyle. La séquence réactionnelle ci-dessus devrait conduire à un mélange, en quantité sensiblement égale, de chlorure et de bromure de phosphonium. L'analyse<sup>3</sup> du produit brut obtenu, montre que la réaction conduit en fait sélectivement au bromure de phosphonium, selon la réaction:



La structure de tous les sels a été confirmée par comparaison (point de fusion et RMN) avec des échantillons authentiques.

## PROCÉDÉ GÉNÉRAL

On porte à 70°C une solution de 10 mmoles de bromure de phosphonium et de 10 mmoles de dérivé chloré dans 10 ml de DMF. Après 1 h on ajoute 30 ml de chloroforme et traite par 20 ml d'eau. Le sel de phosphonium, obtenu par évapora-

tion du chloroforme, est purifié (élimination du dérivé halogéné et de la phosphine en excès) par un lavage à l'acétate d'éthyle.

#### RÉFÉRENCES ET NOTES

1. A. Maercker, *Organic Reactions*, J. Wiley and Sons, **14**, 270 (1965).
2. Obtenu en faisant passer un léger excès d'acide bromhydrique gazeux dans une solution toluénique de triphénylphosphine (0.1 mol. dans 100 ml) Rdt (après filtration): 95%.
3. Le rapport bromure/chlorure est, dans tous les cas, supérieur à 95%.
4. M. F. Ansell et D. A. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 539 (1961).
5. F. Krohnke, *Chem. Ber.*, **83**, 253 (1950).
6. G. P. Schiemenz et H. Engelhard, *Chem. Ber.*, **94**, 578 (1961).
7. O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser et P. Zeller, *Helv. Chim. Acta*, **40**, 1242 (1957).
8. E. Buchta et F. Andree, *Chem. Ber.*, **92**, 3111 (1959).