

TABLEAU 1

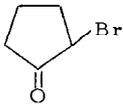
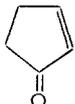
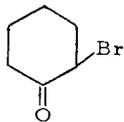
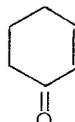
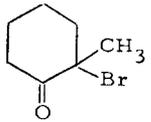
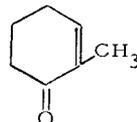
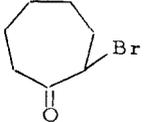
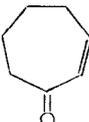
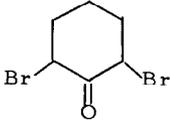
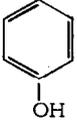
exemple	conditions opératoires	résultats	Rdt %	
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Br} - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$	autoclave : 5 h à 120° solvant : éther	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_3$ (A) 30 $(\text{CH}_3\text{O})_2 \underset{\text{O}}{\text{P}} - \text{O} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_3$ (B) 9,5	
	4 h reflux solvant : acétonitrile	la cétone éthylénique (A) n'est pas séparable de l'acétonitrile par distillation.	(B) 15	
2		1 h 30 mn reflux solvant : acétonitrile	 (C) 60 On n'isole pas de cétophosphate	
3		2 h reflux solvant : acétonitrile	 Rdt global (D) 36 Rdt par rapport à la cétone bromée utilisée 45 $(\text{CH}_3\text{O})_2 \underset{\text{O}}{\text{P}} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_{10} = \text{O}$ (E) 38	
	autoclave : 1 h à 140° solvant : acétonitrile		(D) 55 (E) 15	
	autoclave : 4 h à 115° solvant : acétonitrile		(D) 45 (E) 7	
4		2 h reflux solvant : acétonitrile	 (F) 62 On n'isole pas de cétophosphate	
5		4 h reflux solvant : acétonitrile	 (G) 35 d'après C. P. V. Il se reforme de la cycloheptanone de départ	
		$(\text{CH}_3\text{O})_2 \underset{\text{O}}{\text{P}} - \text{O} - \text{C}_7\text{H}_{12} = \text{O}$ (H) 25		

TABLEAU 2

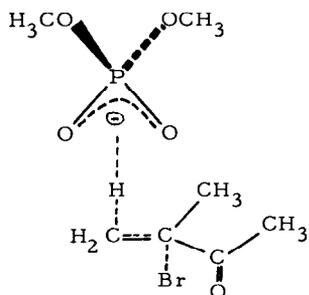
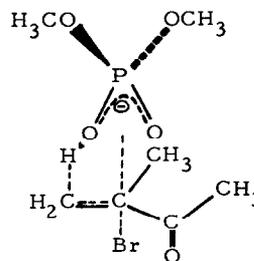
exemple	conditions opératoires	résultats	Rdt%
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{Br}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{Br} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ chauffage au bain d'huile jusqu'à 160° sous 25 Torr Solvant : hexaméthylphosphotriamide	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$ $ \quad \quad $ $\text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \text{CH}_3$	48
7	 autoclave : 4 h à 125° solvant : acétonitrile		59

Les faits expérimentaux suivants doivent trouver une explication :

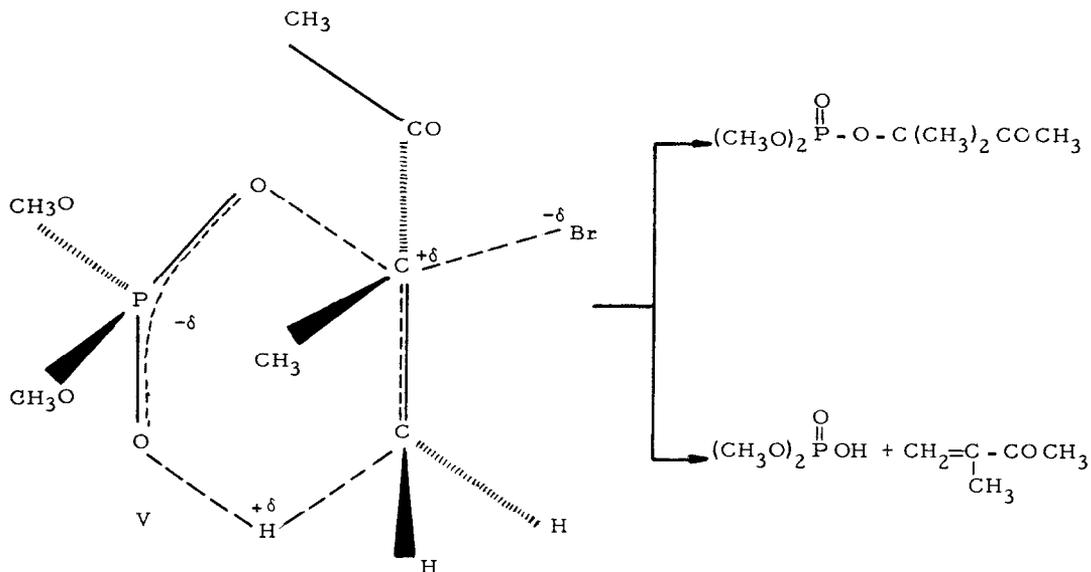
- dans les mêmes conditions l'acétate d'ammonium ne réagit pas sur la bromo-2 méthyl-2 butanone-3, ce qui met en évidence le rôle de l'anion phosphate,
- la réaction dans l'eau conduit quantitativement à la formation de l'hydroxy-2 méthyl-2 butanone-3,
- le bromocamphre ne donne pas de substitution avec le phosphate de diméthyle et de tétraméthylammonium, même dans des conditions plus brutales,
- la cinétique s'avère être d'ordre 2.

Nous sommes enclins à faire un rapprochement avec les réactions qui ont conduit WINSTEIN (5) à proposer dans un premier temps un mécanisme marginal (6) mécanisme qu'il a approfondi récemment en collaboration avec PARKER (7).

Le phosphate de diméthyle et de tétraméthylammonium n'est probablement pas assez basique pour provoquer l'attaque E_2H IV, ni assez nucléophile pour conduire à l'état de transition E_2C VI. Cependant la délocalisation des charges anioniques sur les deux atomes d'oxygène doit favoriser la formation de l'état de transition V intermédiaire entre E_2H et E_2C :

 E_2H IV E_2C VI

Cet état V à caractère carbocationique "solvaté" par les anions diméthyl phosphate et bromure pourrait évoluer soit vers la formation du cétophosphate, soit vers la formation de cétone éthylénique.



L'étude de la réactivité du phosphate de diméthyle et de tétraméthylammonium ainsi que des composés en dérivant vis-à-vis de divers dérivés halogénés est poursuivie et fera l'objet de descriptions ultérieures.

- REFERENCES -

- (1) A. CARAYON-GENTIL, T. NGUYEN THANH, G. GONZY et P. CHABRIER, Bull. Soc. Chim. Fr., 1616 (1967).
- (2) L. A. HALL, C. W. STEPHENS et J. D. DRYSDALE, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1768 (1957).
- (3) K. D. BERLIN et T. H. AUSTIN, J. Org. Chem., 30, 2745 (1965).
- (4) Y. OKAMOTO, T. NITTA et H. SAKURAI, Bull. Chem. Soc. Jap., 42, 543 (1969).
- (5) S. WINSTEIN, D. DARWISH et N. J. HOLNESS, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2915 (1956).
- (6) W. H. SAUNDERS, Jr. The chemistry of alkenes - Interscience Publ., J. Wiley and Sons (1964).
- (7) A. J. PARKER, M. RUANE, G. BIALE et S. WINSTEIN, Tetrahedron Letters, 2113 (1968) - D. J. LLOYD et A. J. PARKER, Ibid, 5183 (1968) - D. COOK, A. J. PARKER et M. RUANE, Ibid, 5715 (1968).