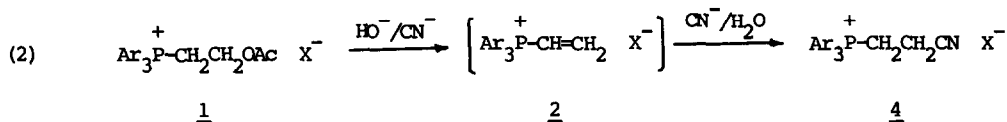
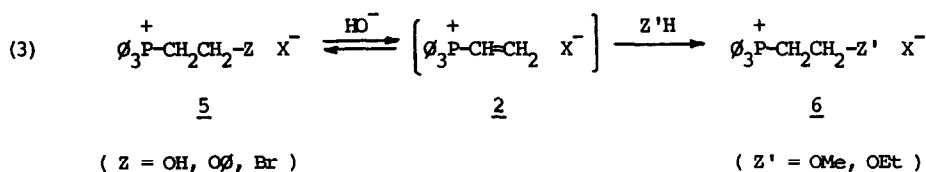




pour un même sel de phosphonium, de fournir un mécanisme différent<sup>5a)</sup> de celui observé avec l'ion hydroxyde<sup>5b)</sup>. L'obtention intermédiaire du sel 4 dans la réaction de compétition décrite par Kunz pourrait donc provenir de l'addition de l'acide cyanhydrique sur le sel 2, formé par la seule action de l'ion cyanure et n'est donc pas une preuve de la formation du sel 2 dans la réaction (1).



Notre propre étude du mécanisme E<sub>a</sub>, entreprise indépendamment de celle de Kunz, portait sur les sels de phosphoniums 5. Nous avons mis en évidence le mécanisme E<sub>a</sub> à partir de ces sels<sup>6)</sup> en piégeant le sel de vinylphosphonium 2 par un deuxième nucléophile Z'H, qui n'est pas susceptible d'intervenir dans la formation du sel 2.

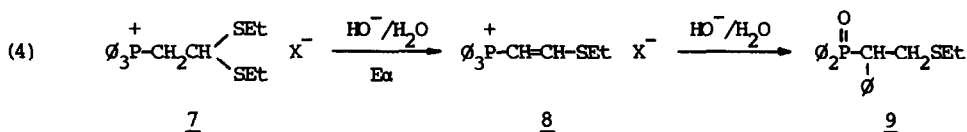


Les sels 5, traités par une solution alcoolique de potasse, fournissent les sels 6 avec un rendement de 75 à 90 %. Dans le cas de Z = OH ou Oϕ, la réaction est effectuée avec une quantité catalytique (0,02 équivalent) d'ions HO<sup>-</sup>, tandis que pour Z = Br il s'agit de quantités équimolaires additionnées très lentement pour que la concentration instantanée en HO<sup>-</sup> soit très faible.

Le mécanisme E<sub>a</sub> paraît donc général pour les phosphoniums possédant, sur le carbone en β du phosphore, un groupe susceptible d'être éliminé. Pourtant, ce mécanisme n'a pas été pris

en considération jusqu'à maintenant dans les réactions d'hydrolyse basique des sels de phosphoniums<sup>7)</sup>. Nous ne citerons ici que deux exemples montrant l'intervention du mécanisme E<sub>α</sub> soit en concurrence avec d'autres mécanismes, soit en combinaison avec ceux-ci.

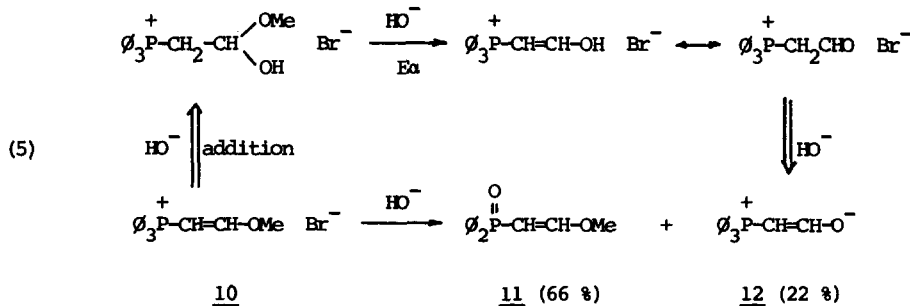
L'hydrolyse basique du sel 7<sup>10)</sup> dans les conditions habituelles (excès de base en milieu aqueux vers 80°C) fournit l'oxyde de phosphine 9. Cet oxyde de phosphine provient de l'hydrolyse basique classique<sup>11)</sup> du sel de vinylphosphonium 8 formé intermédiairement par mécanisme E<sub>α</sub>.



En effet, nous avons pu montrer la formation de ce sel en arrêtant la réaction après 30 minutes à 25°C et en isolant alors 35 % du sel 8<sup>10)</sup>. En outre, dans un essai de contrôle, le sel 8 soumis à l'hydrolyse basique fournit bien l'oxyde de phosphine 9.

Dans cet exemple le mécanisme E<sub>α</sub> est suivi d'un mécanisme S<sub>N</sub><sub>p</sub> avec migration. Nous avons pu mettre en évidence, pour d'autres structures, des séquences addition-mécanisme E<sub>α</sub>.

Ainsi, dans l'hydrolyse basique du sel 10, à côté de la formation de l'oxyde de phosphine 11 correspondant au mécanisme normal S<sub>N</sub><sub>p</sub>, on obtient la bêtaïne 12 qui provient de la séquence addition-mécanisme E<sub>α</sub>.



## BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- 1) a) H. Kunz, *Ann. Chem.*, 1973, 2001.  
b) H. Kunz, *Phosphorus*, 1974, 3, 273.
- 2) La désignation de ce mécanisme par E<sub>α</sub> se réfère à un mécanisme d'élimination par attaque d'un hydrogène porté par le carbone en α du phosphore. Cette désignation a été choisie par opposition aux autres mécanismes d'élimination pouvant intervenir dans l'hydrolyse basique des sels de phosphoniums et que nous différencierons eux-aussi par le site d'attaque de HD<sup>-</sup>: mécanisme E<sub>β</sub>, pour la dégradation du type HOFFMANN par attaque en β du phosphore<sup>12)</sup>; mécanisme E<sub>p</sub>, pour les sels d'éthylène-1,2<sup>5b)</sup> ou de vinylène-1,2<sup>13)</sup> bisphosphoniums.
- 3) a) P.T. Keough et M. Grayson, *J. Org. Chem.*, 1964, 29, 631.  
b) E.E. Schweizer et R.D. Bach, *J. org. Chem.*, 1964, 29, 1746.
- 4) L. Horner et W. Hofer, *Tetrahedron Letters*, 1966, 3321.
- 5) a) J.J. Brophy et M.J. Gallagher, *Austral. J. Chem.*, 1969, 22, 1405.  
b) J.J. Brophy et M.J. Gallagher, *Austral. J. Chem.*, 1969, 22, 1385.
- 6) Tous les composés ont fourni des analyses centésimales satisfaisantes, ainsi que des spectres IR et RMN en accord avec leur structure.
- 7) Il faut noter cependant que le mécanisme E<sub>α</sub> a été utilisé au moins implicitement dans l'explication de certaines réactions<sup>8)</sup> ou bien pour la synthèse de certains sels de vinyl-phosphoniums substitués<sup>3a)9)</sup>.
- 8) E.M. Richards et J.C. Tebby, *J. chem. Soc.*, 1971, 1059.
- 9) a) E.E. Schweizer, E. Schaffer, C. Hugues et G. Berninger, *J. org. Chem.*, 1966, 31, 2907.  
b) J.W. Rakshys et S.V. McKinley, *Chem. Comm.*, 1971, 1336.
- 10) H. Christol, H.J. Cristau, J.P. Joubert et M. Soleiman, *C.R. Acad. Sci.*, 1974, 279 (C), 167.
- 11) a) E. Zbiral et E. Werner, *Ann. Chem.*, 1967, 707, 130.  
b) J.J. Brophy, K.L. Freeman et M.J. Gallagher, *J. chem. Soc. (C)*, 1968, 2760.
- 12) R.P. Welcher et N.E. Day, *J. org. Chem.*, 1962, 27, 1824.
- 13) H. Christol, H.J. Cristau et J.P. Joubert, *Bull. Soc. chim.*, 1974, 1421.