

HYDROLYSE BASIQUE DES SELS D'ETHYLENE-1,2 OU DE VINYLENE-1,2 BISPHOSPHONIUMS

H. Christol*, H.J. Cristau et M. Soleiman

Laboratoire de Chimie Organique E.N.S.C.M.

8, rue de l'Ecole Normale - 34075 Montpellier Cedex (France)

(Received in France 14 December 1974; received in UK for publication 17 March 1975)

L'hydrolyse basique des sels de bisphosphoniiums possédant l'enchaînement P-C-C-P⁺ déjà fait l'objet de divers travaux dont Brophy et Gallagher¹⁾ ont réalisé une bonne analyse. Celle-ci fait bien ressortir en particulier la grande variété de types de produits formés, qui semble impliquer l'intervention de plusieurs mécanismes. Nous avons rassemblé ces mécanismes, pour le cas des composés acycliques²⁾, dans le schéma I en prenant comme exemple les sels 1. Le tableau I permet de vérifier comment, suivant le sel de bisphosphonium envisagé, il y a intervention soit du mécanisme E_p pur, soit du mécanisme S_N_p pur, soit encore compétition de ces deux mécanismes.

En ce qui concerne le mécanisme E_a de décomposition des sels de bisphosphoniiums 1 ou 2, que le tableau I semble exclure, il a été formulé en premier par Wittig⁵⁾ pour l'hydrolyse basique du sel 1a, par analogie avec la réaction de ce sel avec d'autres nucléophiles. Cependant, comme l'ont montré Brophy et Gallagher¹⁾ le sel 1a ne se décompose pas, dans les conditions utilisées par Wittig et reprises par ces auteurs, par le mécanisme E_a, mais en fait par le mécanisme E_p. Il faut noter toutefois que Brophy et Gallagher, tout en mettant en évidence des mécanismes E_p ou S_N_p, ne peuvent eux-même exclure l'intervention du mécanisme E_a dans l'hydrolyse basique des sels 3¹⁾ et 4⁶⁾ (ce dernier représente un exemple généralisé des

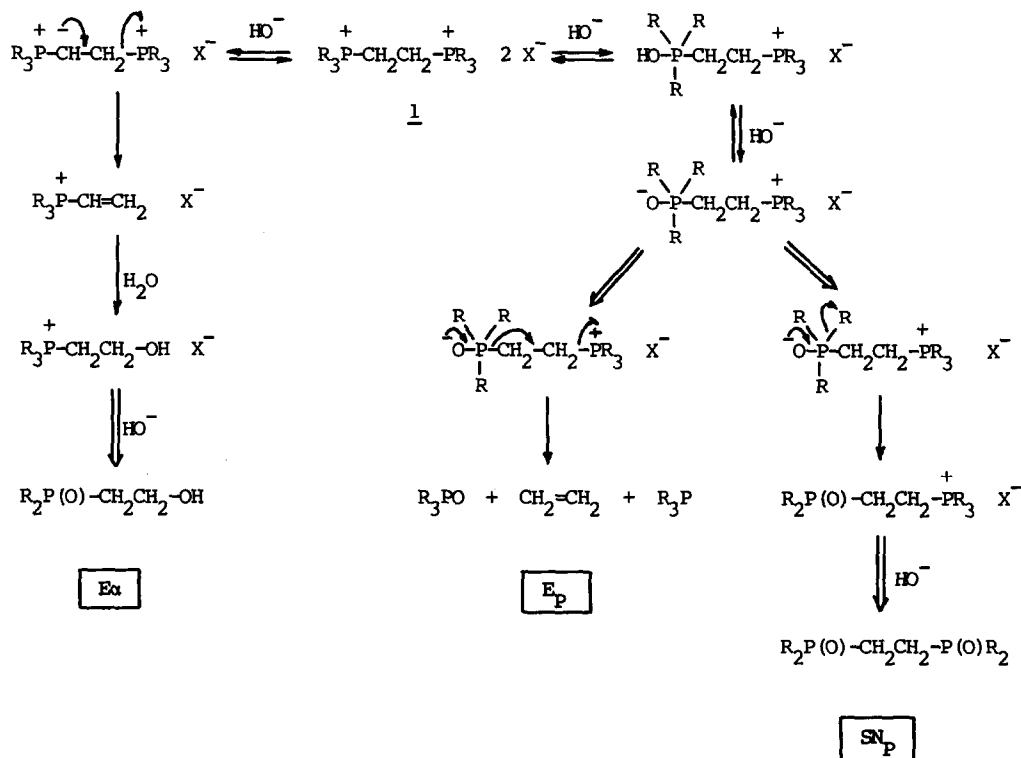
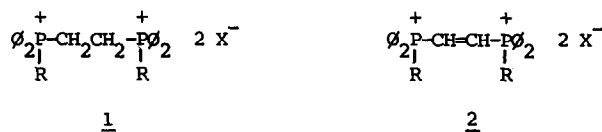


Schéma I - Mécanismes d'hydrolyse basique des sels de bisphosphoniums 1.

Tableau I - Produits de l'hydrolyse basique des sels de bisphosphoniums 1 et 2.



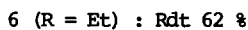
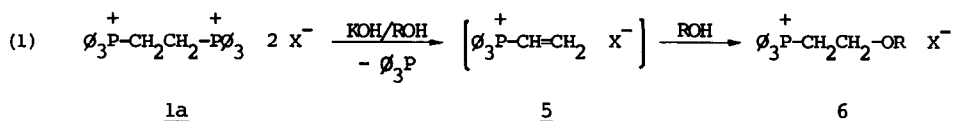
Composé	<u>1a</u>	<u>1b</u>	<u>1c</u>	<u>1d</u>	<u>2a</u>	<u>2b</u>	<u>2c</u>
R	∅	Me	CH ₂ ∅	pCH ₂ -C ₆ H ₄ -NO ₂	∅	Me	CH ₂ ∅
Mécanisme E _p	100	100	30	-	100	100	100
Mécanisme S _{Np}	-	-	60	100	-	-	-
Référence	1	1	1	1	3	1	4

structures discutées jusqu'ici).

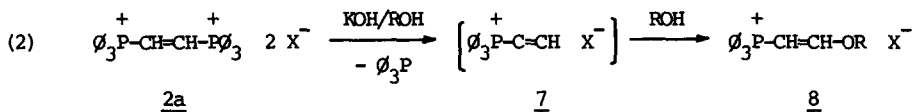


Dans le cadre de notre étude⁷⁾ du mécanisme E_α, il apparaissait que ce mécanisme est à priori susceptible d'entrer en compétition avec les autres mécanismes E_p ou SN_p, dans l'hydrolyse basique des sels de bisphosphoniums 1 ou 2, puisque ceux-ci possèdent un groupe "partant" sur le carbone en β d'un phosphore chargé positivement.

Nous avons cherché à mettre en évidence l'intervention du mécanisme E_α dans l'hydrolyse basique du sel 1a, pour lequel le seul mécanisme E_p était déjà assuré en présence d'un excès de base. De la nature même des divers mécanismes il ressort que les mécanismes E_p ou SN_p sont normalement bimoléculaires en ion hydroxyde, ce qui d'ailleurs est confirmé par les études cinétiques¹⁾⁸⁾, alors que le mécanisme E_α doit être monomoléculaire. Il est donc évident que le mécanisme E_α sera favorisé au détriment des deux autres par de faibles concentrations en base. Nous avons traité un équivalent du sel 1a par un équivalent de potasse alcoolique, additionnée très lentement pour maintenir la concentration en ion hydroxyde très faible à chaque instant. Dans cette réaction la mise en évidence de la formation du sel de vinylphosphonium 5, caractéristique du mécanisme E_α, est réalisée en isolant⁹⁾ le sel 6 qui résulte de l'addition classique¹⁰⁾ de l'alcool utilisé comme solvant sur le sel 5.



De même, après avoir montré par ailleurs³⁾ que la décomposition du sel 2a avec un excès de base correspond bien au mécanisme E_p, nous avons réalisé la décomposition de ce même sel suivant le mécanisme E_α en utilisant les conditions décrites ci-dessus pour le sel 1a.



8 (R = Me) : Rdt 73 %

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- 1) J.J. Brophy et M.J. Gallagher, *Austral. J. Chem.*, 1969, 22, 1385.
- 2) Dans le cas des composés cycliques¹⁾⁴⁾¹¹⁾, certains facteurs particuliers, tels que la tension de cycle et la rigidité des conformations, interviennent assurément pour déterminer le mécanisme de la réaction. Puisqu'il n'est pas question ici de ces composés cycliques, nous dissociions donc leur étude de celle des composés acycliques, bien que la nature des mécanismes susceptibles d'intervenir soit en fait la même.
- 3) H. Christol, H.J. Cristau et J.P. Joubert, *Bull. Soc. chim.*, 1974, 1421.
- 4) A.M. Aguiar et H. Aguiar, *J. amer. chem. Soc.*, 1966, 88, 4090.
- 5) G. Wittig, H. Eggers et P. Duffner, *Ann. Chem.*, 1958, 619, 10.
- 6) a) J.J. Brophy, K.L. Freeman et M.J. Gallagher, *J. chem. Soc. (C)*, 1968, 2760.
b) J. Ford et C. Wilson, *J. org. Chem.*, 1961, 26, 1433.
- 7) H. Christol, H.J. Cristau et M. Soleiman, *Tetrahedron Letters*, mémoire précédent.
- 8) a) M. Zanger, C.A. VanderWerf et W.E. McEwen, *J. amer. chem. Soc.*, 1959, 81, 3806.
b) H. Hoffmann, *Ann. Chem.*, 1960, 634, 1.
- 9) Tous les composés ont fourni des analyses centésimales satisfaisantes, ainsi que des spectres IR et RMN en accord avec leur structure.
- 10) 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.
- 11) a) A.M. Aguiar, H. Aguiar et D. Daigle, *J. amer. chem. Soc.*, 1965, 87, 671.
b) A.M. Aguiar et M.G. Raghavan Dair, *J. org. Chem.*, 1968, 33, 579.