

SYNTHESE DE SELS DE VINYLPHOSPHONIUM
PAR ACTION DES PHOSPHINES TERTIAIRES SUR LES OXIRANNES

Henri CHRISTOL^{*}, Henri-Jean CRISTAU et Mohamed SOLEIMAN

Laboratoire de Chimie Organique E.N.S.C.M. (Equipe de Recherche Associée au CNRS N° 610)
8, rue de l'Ecole Normale - 34075 Montpellier Cedex (France)

(Received in France 5 July 1976; received in UK for publication 27 July 1976)

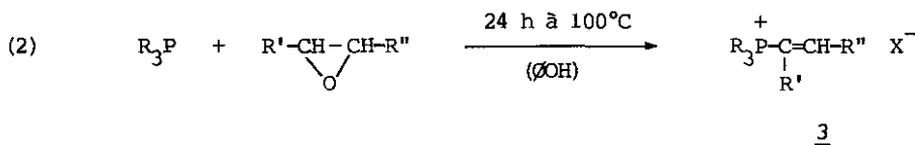
La réaction des phosphines tertiaires avec les oxirannes est connue pour fournir différents types de produits, schéma I, suivant les conditions opératoires utilisées : en milieu non protique ou sans solvant¹⁻⁴⁾, la bétaine formée initialement se décompose de manière classique [voie (a)], avec formation d'alcène et d'oxyde de phosphine; en milieu alcoolique⁵⁻⁸⁾, les produits formés dépendent de la structure des produits de départ et correspondent à une évolution différente [voie (b)] de la bétaine initiale.

Cette voie (b) a été formulée par plusieurs auteurs⁸⁻¹⁰⁾ pour tenir compte de la similitude des produits formés dans cette réaction en milieu alcoolique d'une part, et dans l'hydrolyse basique des sels de vinylphosphonium¹¹⁾ d'autre part. Cette voie (b) se caractérise essentiellement par la formation d'un sel de vinylphosphonium dans un processus d'élimination que nous avons dénommé "mécanisme E_a"¹²⁾. Dans le milieu alcoolique utilisé, l'hydroxyde de vinylphosphonium formé n'est évidemment pas stable et ne peut que se décomposer en oxyde de phosphine, comme l'indique le schéma I.

Par ailleurs, le développement de notre étude du mécanisme E_a de décomposition des sels de phosphonium¹²⁾ nous a permis de mettre en évidence l'aptitude de l'ion phénolate à initier ce mécanisme E_a. En effet, bien que l'ion hydroxyde ne soit introduit qu'en quantité catalytique (0,01 équivalent), la réaction (1) correspond à une évolution complète du sel de phosphonium 7¹³⁾ vers le sel de phosphonium 9 par mécanisme E_a :

ceux-ci sont formés dans l'étape d'élimination E_a.

Effectivement, la réaction (2) fournit bien les sels de vinylphosphonium attendus et constitue une nouvelle méthode de vinylation directe des phosphines tertiaires.

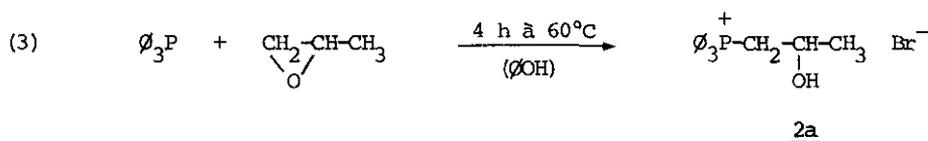


Les sels obtenus dans la réaction (2) ont été identifiés de façon classique¹³⁾, ainsi que par leur décomposition caractéristique en oxyde de phosphine par hydrolyse basique.

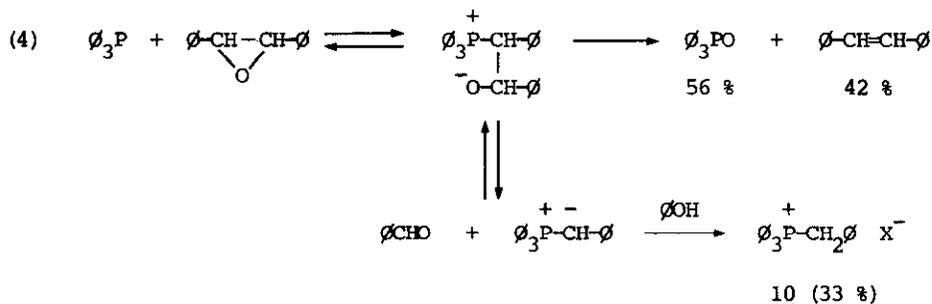
Tableau I - Vinylation de la triphénylphosphine (R = Ø) par des oxiranes.

Oxirane		Sel de phosphonium <u>3</u>				Produit d'hydrolyse basique		
R'	R''		X	Rdt (%)	pF (°C)		Rdt (%)	pF (°C)
H	Me	<u>3a</u>	Br	74	216-218	<u>4a</u> ¹⁵⁾	83	119-121
H	Ø	<u>3b</u>	BØ ₄	49	206-208	<u>6b</u> ¹⁵⁾	96	232-233
	-(CH ₂) ₄ -	<u>3c</u>	I	63	241-243	<u>4c</u> ¹¹⁾	89	122-124

A côté de son intérêt synthétique, la réaction (2) présente un intérêt théorique puisqu'elle permet de confirmer, par piégeage du sel 3 intermédiaire, la voie (b) postulée par divers auteurs pour expliquer les réactions de Wittig "anormales", en milieu protique. Cette voie (b) est d'autant mieux étayée par nos résultats que la même réaction, effectuée à température plus basse, permet d'isoler, avec un rendement de 94 %, le sel d'hydroxy-2 propylphosphonium 2a, précurseur du sel 3 dans ce mécanisme (b).



Il faut noter enfin que, dans le cas du diphenyl-1,2 oxirane, la réaction (4) ne fournit pas le sel de vinylphosphonium attendu; à côté des produits normaux de réduction de l'oxirane, cette réaction conduit au sel de benzylphosphonium 10, provenant sans doute de la dissociation¹⁶⁾¹⁷⁾ de la bétaine intermédiaire en benzaldéhyde et ylure "stabilisé", protoné ultérieurement par le phénol.



BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- 1) G. WITTIG et W. HAAG, *Chem. Ber.*, 1955, 88, 1654.
- 2) D.B. DENNEY et M.J. BOSKIN, *Chem. and Ind.*, 1959, 330.
- 3) A.J. SPEZIALE et D.E. BISSING, *J. Amer. chem. Soc.*, 1963, 85, 3878.
- 4) D.E. BISSING et A.J. SPEZIALE, *J. Amer. chem. Soc.*, 1965, 87, 2683.
- 5) S. TRIPPEIT et B.J. WALKER, *J. chem. Soc. (C)*, 1966, 887.
- 6) M.P. SAVAGE et S. TRIPPEIT, *J. chem. Soc. (C)*, 1968, 591.
- 7) J. W. RAKSHYS et S.V. Mc KINLEY, *Chem. Comm.*, 1971, 1336.
- 8) D.W. ALLEN, B.G. HUTLEY et K. POLASIK, *J.C.S. Perkin I*, 1975, 619.
- 9) E.M. RICHARDS et J.C. TEBBY, *J. chem. Soc. (C)*, 1971, 1059.
- 10) D.W. ALLEN, P. HEATLEY, B.G. HUTLEY et M.T.J. MELLOR, *Tetrahedron Letters*, 1974, 1787.
- 11) H. CHRISTOL, H.J. CRISTAU et M. SOLEIMAN, *Bull. Soc. chim.*, 1976, 161; et les références citées dans cet article.
- 12) H. CHRISTOL, H.J. CRISTAU et M. SOLEIMAN, *Tetrahedron Letters*, 1975, 1381.
- 13) Tous les composés cités dans cette note ont fourni des analyses centésimales satisfaisantes, ainsi que des spectres IR et RMN en accord avec leur structure.
- 14) Le phénol, par son acidité supérieure à celle des alcools, favorise en fait la voie (b) en déplaçant davantage les équilibres initiaux vers la formation du sel de phosphonium 2.
- 15) J.J. BROPHY, K.L. FREEMAN et M.J. GALLAGHER, *J. chem. Soc. (C)*, 1968, 2760.
- 16) A.W. JOHNSON, "Ylid Chemistry", Academic Press (New-York), 1ère édit., 1966, p. 152 et 171.
- 17) M. SCHLOSSER, "Topics in Stereochemistry" (Edit. E.L. ELIEL et N.L. ALLINGER), J. Wiley (New-York), 1970, 5, 1.