

DESHYDROHALOGENATIONS EN ACÉTYLENIQUES PAR EXTRACTION DE PAIRES D'IONS

Alain GORGUES et André LE COQ

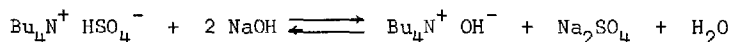
(Laboratoire de Synthèse Organique, Université de Rennes, 35031 RENNES CEDEX, FRANCE)

(Received in France 29 September 1976; received in UK for publication 9 November 1976)

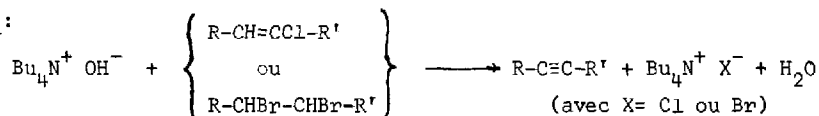
Nous décrivons ici une méthode très pratique de déshydrohalogénéation des dérivés halogénés en acétyléniques utilisant la technique dite "par extraction de paires d'ions"(1a).

Il suffit d'agiter un dérivé halogéné (R-CH=CX-R' ou R-CHX-CHX-R') en solution organique aprotique (pentane ou mélange pentane-CH₂Cl₂), avec un excès de *sulfate acide* de tétrabutylammonium et de la soude aqueuse à 50% pour observer une déshydrohalogénéation très rapide et exothermique.

Phase aqueuse :



Phase organique:



Dans tous les cas étudiés, le dosage des halogénures montre que la réaction est quantitative (les rendements donnés dans le tableau I sont relatifs à des produits purifiés par recristallisation ou distillation).

TABLEAU I

Dérivé halogéné	Dérivé acétylénique	Litt.*	Rdt%	Solvant
CH ₂ Br-CHBr-CH(OEt) ₂	HC≡C-CH(OEt) ₂	(2,3)	80	pentane
C ₆ H ₅ -CHBr-CHBr-C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -C≡C-C ₆ H ₅	(4,5)	75	pentane + CH ₂ Cl ₂
C ₆ H ₅ -CHBr-CH ₂ Br	C ₆ H ₅ -C≡CH	(6,4)	87	pentane
p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -CCL=CH ₂	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -C≡CH	(7,8)	77	pentane
CCl ₂ =CH-CH(OEt) ₂	Cl-C≡C-CH(OEt) ₂	(9)	70	pentane

(*) références permettant la comparaison avec d'autres méthodes de déshydrohalogénéation telles que KOH alcoolique ou NaNH₂-NH₃ liq.

A dessein, nous avons étudié la déshydrohalogénéation de composés se prêtant mal ou difficilement aux méthodes classiques ; à titre d'exemple :

- l'acétal propargylique n'est obtenu avec des rendements analogues qu'à la condition d'utiliser NaNH₂ dans NH₃ liquide (2) ; avec la potasse alcoolique, les rendements sont moindres (60% après 2 heures de chauffage à reflux) (3).

- d'après Organic Syntheses (5), un rendement en tolane de 80% nécessite 24 h de reflux avec KOH alcoolique. Notons à ce sujet que dans ce cas, on ne peut utiliser $\text{NaNH}_2\text{-NH}_3$ liq. en raison d'une déshalogénéation parasite menant au stilbène (Rdt= 86%) (4).

Il est à noter que l'on n'observe aucune réaction lorsqu'on remplace le *sulfate acide* de tétrabutylammonium par le *bromure* correspondant (10). Ce résultat montre l'importance de la nature de l'anion : on vérifie aisément que par agitation avec de la soude aqueuse concentrée et du CH_2Cl_2 des sels $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$ et $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$, il y a extraction par la phase organique de la quasi-totalité de $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ dans le premier cas (11) et seulement d'une très faible quantité dans le second.

La réaction est d'autant plus complète et plus rapide que la quantité de sulfate acide est plus grande ; c'est la raison de l'emploi d'un excès de 50%.

La méthode proposée est peu coûteuse compte-tenu de la facile régénération du sulfate acide de tétrabutylammonium à partir des halogénures correspondants (1b).

Exemple de mode opératoire : préparation du tolane.

On agite vivement 3,4 g (10^{-2} mole) de dibromure de stilbène (6) et 10,2 g ($3 \cdot 10^{-2}$ mole) de $(\text{Bu}_4\text{N})\text{HSO}_4$ dans un mélange de 20 cm^3 de pentane et 5 cm^3 de CH_2Cl_2 avec 7 cm^3 de soude aqueuse à 50%. La réaction exothermique porte le mélange à l'ébullition pendant 15 min environ ; on prolonge, pendant 30 min, l'agitation du mélange constitué par une phase organique et un résidu pâteux renfermant les sels, la soude et l'hydroxyde d'ammonium quaternaire en excès. Après décantation, le résidu est trituré avec du pentane puis versé dans un mélange de H_2SO_4 dilué et HBr de façon à transformer l'excès de $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ en bromure ; on extrait encore au pentane, joint les couches organiques, lave et sèche sur Na_2SO_4 . Rdt= 1,35 g (75%) après recristallisation dans EtOH. Par extraction de la phase aqueuse avec CH_2Cl_2 , on isole après recristallisation dans AcOEt 8,2 g (84%) de $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$.

Références et notes

- (1a) A. BRANDSTROM, Preparative ion pair extraction, Apotekarsocietetenhassle Lakemedel Suède, 1974 ; (b) *idem*, p. 141 à 144.
- (2) J.C. SHEEHAN et C.A. ROBINSON, *J. amer. chem. Soc.*, 71, 1437, (1949).
- (3) J.P. WARD et D.A. VAN DORP, *Rec. trav. chim. Pays-bas*, 85, 123, (1960).
- (4) T.H. VAUGHIN, R.R. VOGT et J.A. NIEUWLAND, *J. amer. Chem. Soc.*, 56, 2120, (1934).
- (5) L.I. SMITH et M.M. FALKOF, *Organic Syntheses*, J.Wiley Ed., Coll. Vol. 3, 350, (1955).
- (6) H. FISSELMANN et K. SASSE, *Chem. Ber.*, 89, 1786, (1956).
- (7) J. ROBIN, *Ann. Chim.*, 16, (10), 421, (1931).
- (8) Y. VO QUANG, *Ann. Chim.*, 7, 785, (1962).
- (9) L.I. ZAKHARKIN, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 105, 95, (1955).
- (10) Nos tentatives de déshydrohalogénéation utilisant d'autres agents de transfert de phase ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NET}_3\text{Cl}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NMe}_3\text{Br}$, Bu_4NI se sont également soldées par des échecs ; voir A. GORGUES et A. LE COQ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2^{ème} partie, 1976, p. 125.
- (11) Note ajoutée à la correction des épreuves : nous venons d'avoir connaissance d'une communication de M. MAKOSZA et E. BIALECKA, *Synthetic Communications*, 6, 313, (1976), confirmant cette observation.