

REGENERATION ELECTROCHIMIQUE DE LA TRIPHENYLPHOSPHINE

Jean-Luc LECAT et Marguerite DEVAUD\*

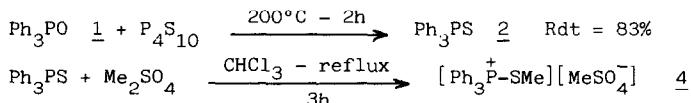
(INSA de ROUEN, BP 08, 76131 MONT SAINT AIGNAN, FRANCE)

SUMMARY : Triphenylphosphine may be regenerated from triphenylphosphine oxide, by-product of the Wittig reaction, by electrolysis of methylthiotriphenylphosphonium salt prepared with dimethylsulfate by quaternization of the sulfide, obtained from the oxide.

La régénération de la triphénylphosphine dans la réaction de Wittig est une étape difficile qui nécessite des réducteurs puissants tels que les silanes (1). Une régénération électrochimique par réduction directe de l'oxyde 1 ou du sulfure 2 n'est pas possible en raison de la coupure d'une liaison Ph-P, après le transfert du premier électron (2,3).

Nous proposons, au cours de ce travail, une méthode électrochimique de régénération après quaternisation de l'oxyde et du sulfure de triphénylphosphine.

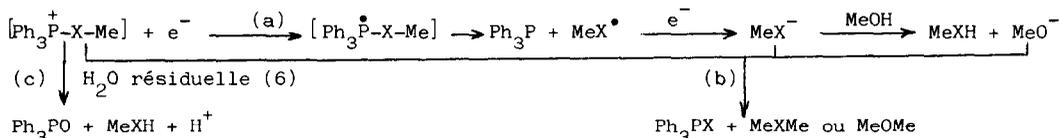
Le méthylsulfate de méthylthiotriphénylphosphonium 4 est aisément obtenu par les réactions ci-dessous :



4 : F = 100°C, Rdt = 80%, δ(Me) = 2,5 ppm, d, J(P-S-Me) = 15 Hz, δ(<sup>31</sup>P) = 50,4 ppm/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

La régénération électrochimique de la triphénylphosphine 3 par l'intermédiaire du sel 4 suit le schéma réactionnel 1 :

Schéma 1



X = S : sel 4 : MeOH + 0,1 mol l<sup>-1</sup> de LiCl, potentiel d'électrolyse = -1,5 V/ecs :  
 n<sub>mesuré</sub> = 1,75, 19% de Ph<sub>3</sub>PS + 69% de Ph<sub>3</sub>P + 12% de Ph<sub>3</sub>PO, n<sub>calculé</sub> = 1,76

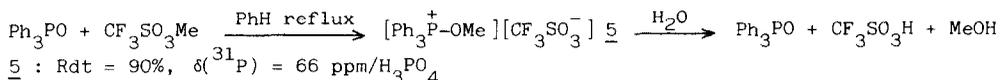
X = O : sel 5 : MeOH + 0,1 mol l<sup>-1</sup> de Bu<sub>4</sub>NCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, potentiel d'électrolyse = -2,0 V/ecs :  
 n<sub>mesuré</sub> = 0,92, 28% de Ph<sub>3</sub>P + 72% de Ph<sub>3</sub>PO

La réduction du sel 4 en triphénylphosphine nécessite globalement 2 électrons par molécule, les réactions parasites (b) et (c) expliquent le mélange formé après électrolyse, sa composition, déterminée par RMN du phosphore, est en bon accord avec le nombre d'électrons mis en jeu.

Les électrolyses à intensité contrôlée sont plus performantes ; ainsi sous 40 A/m<sup>2</sup>, nous avons obtenu 86% de triphénylphosphine, l'amélioration étant essentiellement due à des

durées d'électrolyses plus courtes, ce qui diminue l'importance de la réaction d'hydrolyse (c)

L'oxyde 1 n'est quaternisé que par des agents alkylants très forts tels que le triflate de méthyle. Le sel 5 obtenu est rapidement hydrolysé par l'eau résiduelle lorsqu'il est en solution dans le méthanol (6) :



par contre, il est considérablement stabilisé en présence de triflate de tétrabutylammonium qui sera donc utilisé comme électrolyte support.

La réduction électrochimique du sel 5 suit le schéma 1, cependant les réactions prépondérantes sont l'hydrolyse (c) et la réaction (b) entre l'ion méthylate formé et le sel 5 (5). Les rendements en triphénylphosphine sont donc nettement inférieurs à 50%.

Pour éliminer la réaction parasite (b), nous avons réalisé des électrolyses du sel 5, soit en présence d'un excès de triflate de méthyle, soit en présence d'acide triflique. Mais, dans les deux cas, le pourcentage en triphénylphosphine n'a guère augmenté. Il paraît donc très difficile de dépasser avec ce sel un rendement en réduction supérieur à 50%.

Le passage par le sel 4 est donc bien préférable. Le milieu de réduction est simple et ne nécessite pas d'être rigoureusement anhydre. Le sel de phosphonium est facile à préparer et il est très stable. Enfin, la possibilité d'opérer à intensité constante rend le procédé facile à mettre en oeuvre.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Réduction électrochimique du sel 4 : L'électrolyse est réalisée dans une cellule en H de 50 ml sur nappe agitée de mercure, les compartiments anodique et cathodique sont séparés par un verre fritté. Le catholyte a la composition suivante : MeOH + 0,1 mol l<sup>-1</sup> de LiCl + 0,05 mol l<sup>-1</sup> de sel 4. L'anolyte est constitué par une solution molaire de LiCl dans MeOH.

L'électrolyse est réalisée sous atmosphère d'argon, soit à potentiel contrôlé (-1,5 V/ecs) à l'aide d'un potentiostat Tacussel, soit à intensité contrôlée (0,4 A dm<sup>-2</sup>) à l'aide d'un générateur Sodilec. Après réduction, le catholyte est repris puis évaporé. Le solide est lavé à l'eau et analysé par RMN du phosphore.

$$\delta(^{31}\text{P}) \text{ ppm}/\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{Ph}_3\text{PO} : 30,0 ; \text{Ph}_3\text{PS} : 44,5 ; \text{Ph}_3\text{P} : -4,2$$

*Remerciements : Ce travail a été réalisé grâce à l'aide financière du M.I.R (Appel d'Idées N° 84-H-1239) que nous remercions.*

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ET NOTES

- 1- L.D. Quin, K.C. Caster, J.C. Kivalus et K.A. Mesch, J. Amer. Chem. Soc., 106, 7062(1984)
- 2- J.M. Savéant et Su Khac Binh, J. Electroanal. Chem., 88, 27(1978)
- 3- H. Matschiner, A. Tzschach et A. Steinert, Z. Anorg. Allg. Chem., 373, 237(1970)
- 4- S.J. Kubisen et F.H. Westheimer, J. Amer. Chem. Soc., 101, 5985(1979)
- 5- G. Aksnes, F.Y. Khalil et P.J. Majewski, Phosphorus and Sulfur, 3, 157(1977)
- 6- Méthanol pour analyses utilisé sans autre purification

(Received in France 30 June 1987)