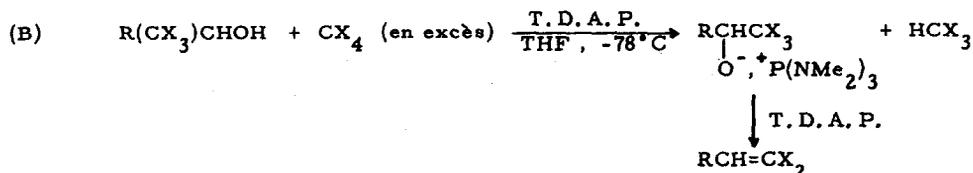
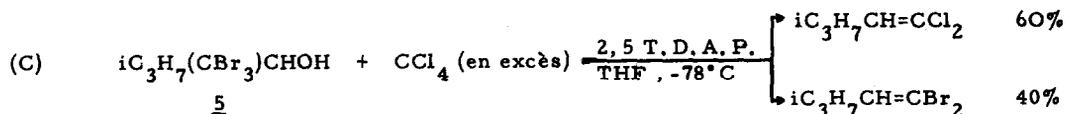




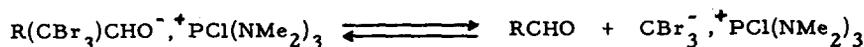
Par ailleurs, nous avons repris cette réaction au départ des alcools trichlorés et tribromés : l'addition de T. D. A. P. au mélange alcool-CX<sub>4</sub> en excès, entraîne la déprotonation, la formation d'alcoolate de phosphonium, puis d'oléfine (réaction B).



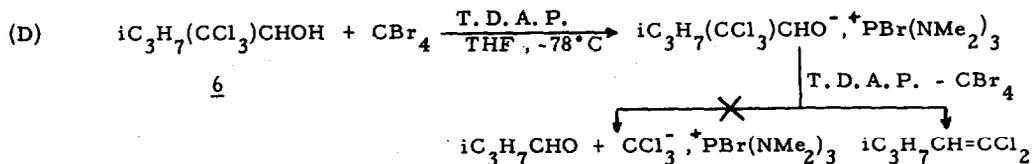
Cette réaction de passage direct des alcools trihalogénés aux dihalooléfines est intéressante lorsque les aldéhydes RCHO correspondants sont difficiles d'accès (tableau I). En outre, elle nous a permis de préciser le mécanisme de la réaction. Ainsi, le traitement de l'alcool tribromé 5 par un excès de CCl<sub>4</sub>-T. D. A. P. conduit à l'isolement d'un mélange de dichloro- et de dibromooléfine (réaction C).



L'obtention de dichlorooléfine est une conséquence de la réversibilité de la condensation de l'anion CBr<sub>3</sub><sup>-</sup> sur le composé carbonylé :



Par contre, la même réaction avec l'alcool trichloré 6 et un excès de CBr<sub>4</sub>-T. D. A. P. ne permet d'isoler que la dichlorooléfine. Dans ce cas, la réaction de formation de l'oléfine est plus rapide que la rétrocondensation (réaction D).



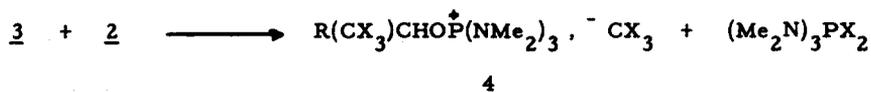
L'absence totale de dibromooléfine exclut l'intervention d'un intermédiaire de type ylure (Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>P=CX<sub>2</sub>. Ried et Appel ont d'ailleurs échoué dans la préparation d'un tel ylure par action directe de la T. D. A. P. sur CCl<sub>4</sub> (2).

L'ensemble de nos observations nous amène à proposer un mécanisme original en trois étapes :

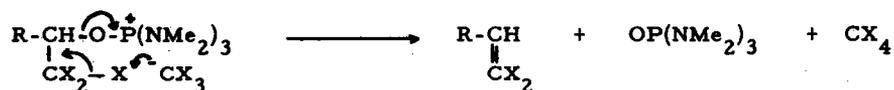
- 1) Réaction de la paire d'ions 2, formée à partir du couple T. D. A. P. - CX<sub>4</sub>, avec le composé carbonylé :



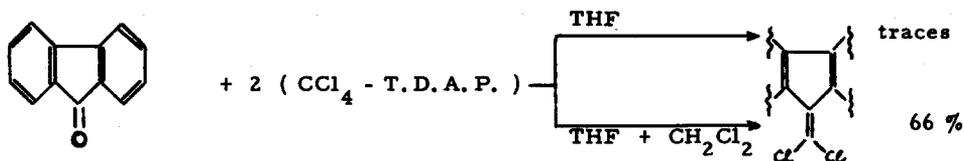
- 2) Echange d'ions et substitution entre 2 et 3, assistée par la formation de dichlorophosphorane :



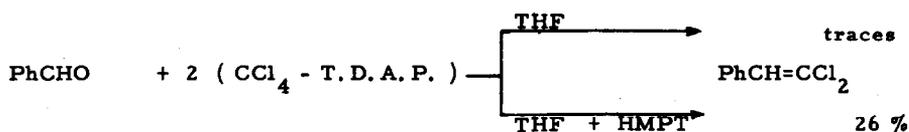
- 3) Attaque d'halogène positif sur 4 par CX<sub>3</sub><sup>-</sup>, conduisant à la dihalooléfine avec élimination de HMPT :



Une discussion plus complète de ce mécanisme sera développée ultérieurement (3). Cependant, nous pouvons signaler dès à présent, l'influence des effets de solvant sur la réactivité des paires d'ions intermédiaires et, en particulier, au niveau de l'étape d'élimination. Ainsi, l'utilisation de solvants plus dissociants permet d'accéder à des oléfines qui ne sont pas formées dans le THF seul.



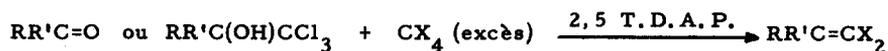
et



En définitive, cette méthode permet de préparer en une seule étape des dihalogénoléfines non souillées de dihaloalcane, sous-produits habituels des réactions par ylures avec la triphénylphosphine (4).



TABLEAU I



Composé carbonylé ou alcool	CX <sub>4</sub>	Solvant	Oléfine	Rdt %
iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO	CCl <sub>4</sub>	THF	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH=CCl <sub>2</sub>	55
iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO	CBr <sub>4</sub>	THF	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH=CBr <sub>2</sub>	54
Et <sub>2</sub> CH-CHO	CCl <sub>4</sub>	THF	Et <sub>2</sub> CH-CH=CCl <sub>2</sub>	55
tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHO	CCl <sub>4</sub>	THF	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH=CCl <sub>2</sub>	50
nC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> CHO	CCl <sub>4</sub>	THF	nC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -CH=CCl <sub>2</sub>	52
nC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> CHO	CBr <sub>4</sub>	THF	nC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> CH=CBr <sub>2</sub>	54
PhCHO	CBr <sub>4</sub>	THF	PhCH=CBr <sub>2</sub>	70
Fluorénone	CBr <sub>4</sub>	THF	(Fluorén.)=CBr <sub>2</sub>	50
iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHOHCCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	THF	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH=CCl <sub>2</sub>	70
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> CHOHCCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	THF	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> CH=CCl <sub>2</sub>	50

## REFERENCES

- 1) a) B. Castro, R. Burgada, G. Lavielle et J. Villieras, Bull. Soc. Chim. Fr., 2770, 1969
- b) B. Castro, R. Burgada, G. Lavielle et J. Villieras, C. R. Acad. Sc., 268 C, 1067  
1969
- c) B. Castro, J. Villieras, R. Burgada et G. Lavielle, Colloque International sur la chimie organique du Phosphore, Editions du CNRS 235, 1969.
- 2) W. Ried et H. Appel, Annal., 679, 51, 1964
- 3) G. Lavielle, J. C. Combret et J. Villieras, Bull. Soc. Chim. Fr., à paraître.
- 4) a) R. Rabinowitz et R. Marcus, J. Am. Chem. Soc., 84, 1312, 1962.
- b) F. Ramirez, N. B. Desai et N. Mc Kelvie, J. Am. Chem. Soc., 84, 1745, 1962.