## REACTIVITE DU COUPLE AMINOPHOSPHINE - CX<sub>4</sub>: NOUVELLE SYNTHESE DE DIHALOGENO-1,1 OLEFÎNES SANS INTERVENTION D'UN INTERMEDIAIRE DU TYPE YLURE

Jean Claude Combret, Jean Villiéras et Gilbert Lavielle

Laboratoire de Synthèse Organique, Equipe de Recherche associée au CNRS

Faculté des Sciences, 1 rue Victor Cousin Paris 5<sup>e</sup>

(Received in France 26 January 1971; received in UK for publication 16 March 1971)

Lors de précédentes publications (1), nous avons montré que l'addition de T.D.A.P. à un mélange CCl<sub>4</sub> - composé carbonylé se traduit par le piégeage de l'anion CCl<sub>3</sub> par le réactif électrophile (aldéhyde, cétone, anhydride d'acide). La mise en réaction de quantités équimoléculaires de T.D.A.P., CCl<sub>4</sub>, aldéhyde conduit à la formation d'alcoolate d'alcoxyphosphonium et de dichlorophosphorane :

(A) 
$$RCHO + CCl_4 + (Me_2N)_3P \xrightarrow{-78^{\circ}C} R(CCl_3)CHO, P(NMe_2)_3 + (Me_2N)_3PCl_2$$

$$OCH(CCl_3)R$$

Dans ces conditions l'hydrolyse fournit l'alcool trichloré avec un rendement inférieur à 50%.

Nous décrivons ici les résultats relatifs à l'étude de l'évolution des produits formés dans la réaction (A) en présence d'un excès de T.D.A.P.-CCl<sub>4</sub>. L'addition d'un second équivalent de T.D.A.P. au milieu réactionnel (A), en présence de CCl<sub>4</sub>, entraîne la disparition des ions alcoolates et la formation de sels d'alcoxyphosphonium. On observe parallèlement l'apparition de dichloro-oléfine dans la plupart des cas (voir tableau I).

$$1 + CC1_4 \xrightarrow{\text{T.D. A. P.}} \text{R-CH=CC1}_2$$

Nous avons obtenu des résultats analogues avec le mélange T.D.A.P., CBr<sub>4</sub>, aldéhyde : formation d'alcool tribromé ou de dibromooléfine suivant les proportions relatives de T.D.A.P.-CBr<sub>4</sub> et de composé carbonylé.

T. D. A. P. : tris(diméthylamino)phosphine.

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 ) .

(B) 
$$R(CX_3)CHOH + CX_4 (en excès) \xrightarrow{T.D.A.P.} RCHCX_3 + HCX_3$$

$$\downarrow T.D.A.P.$$

$$\downarrow T.D.A.P.$$

$$RCH=CX_2$$

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 dichloroet de dibromooléfine (réaction C).

(C) 
$$iC_3H_7(CBr_3)CHOH + CCl_4 (en excès) = \frac{2.5 \text{ T. D. A. P.}}{\text{THF. -78°C}} iC_3H_7CH=CCl_2 60\%$$

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

$$R(CBr_3)CHO^{-}, PCI(NMe_2)_3$$
 RCHO +  $CBr_3^{-}, PCI(NMe_2)_3$ 

Par contre, la même réaction avec l'alcool trichloré 6 et un excès de CBr<sub>4</sub>-T.DAP. 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 ).

(D) 
$$iC_3H_7(CCl_3)CHOH + CBr_4 \xrightarrow{T. D. A. P.} iC_3H_7(CCl_3)CHO^-, ^+PBr(NMe_2)_3$$

$$\underbrace{6} \\ iC_3H_7CHO + CCl_3^-, ^+PBr(NMe_2)_3 iC_3H_7CH=CCl_2^-$$

L'absence totale de dibromooléfine exclut l'intervention d'un intermédiaire de type ylure  $(Me_2N)_3P=CX_2$ . Ried et Appel ont d'ailleurs échoué dans la préparation d'un tel ylure par action directe de la T.D.A.P. sur  $CCI_4$  (2).

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

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

RCHO + 
$$CX_3^-$$
,  $^{+}PX(NMe_2)_3$   $\xrightarrow{2}$   $R(CX_3)CHO^-$ ,  $^{+}PX(NMe_2)_3$ 

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

$$\underline{3} + \underline{2} \longrightarrow R(CX_3)CHOP(NMe_2)_3$$
,  $CX_3 + (Me_2N)_3PX_2$ 

3) Attaque d'halogène positif sur 4 par  $CX_3$ , 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.

En définitive, cette méthode permet de préparer en une seule étape des dihalogéno-1, 1 oléfines non souillées de dihaloalcanes, sous-produits habituels des réactions par ylures avec la triphénylphosphine (4).

RR'C=O ou RR'C(OH)CCl<sub>3</sub> + CX<sub>4</sub> (excès) 2,5 T.D.A.P. RR'C=CX<sub>2</sub>

Composé carbonylé ou alcool	CX <sub>4</sub>	Solvant	Oléfine	Rdt %
iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO	CC1 <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	CC1 <sub>4</sub>	THF	Et <sub>2</sub> CH-CH=CCl <sub>2</sub>	55
tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHO	CC1 <sub>4</sub>	THF	tC4H9-CH=CCI2	50
nC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> CHO	CC1 <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
РЬСНО	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>	CC1 <sub>4</sub>	THF	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH=CCl <sub>2</sub>	70
с <sub>2</sub> н <sub>5</sub> осн <sub>2</sub> снонссі <sub>3</sub>	CC1 <sub>4</sub>	THF	C2H5OCH2CH=CCI2	50

## REFERENCES

- 1) a) B. Castro, R. Burgada, G. Lavielle et J. Villiéras, Bull. Soc. Chim. Fr., 2770, 1969
  - b) B. Castro, R. Burgada, G. Lavielle et J. Villiéras, C.R. Acad. Sc., 268 C, 1067
  - c) B. Castro, J. Villiéras, 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. Villiéras, 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.