

ÉTUDE DE LA SYNTHÈSE, LA STRUCTURE ET LA RÉACTIVITÉ D'UN NOUVEAU RÉACTIF ORGANOMÉTALLIQUE RÉSULTANT D'UNE RÉACTION DE DIMÉRISATION DU BROMURE D'ALLYL-ZINC

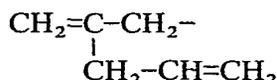
GILLES COURTOIS* et LÉONE MIGINIAC

Laboratoire de Synthèse Organique, Groupe de Recherches en Chimie Organique, Faculté des Sciences, 40 avenue du Recteur Pineau, 86 - Poitiers (France)

(Reçu le 18 septembre 1972)

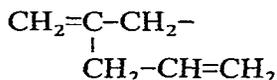
SUMMARY

When heated for several hours in refluxing solvent, allylzinc bromide forms a new organometallic compound with a bis-1,3-organozinc structure. This compound reacts with different compounds leading in most cases to attachment of the structural group:



RÉSUMÉ

Par chauffage pendant plusieurs heures à reflux du solvant, le bromure d'allyl-zinc donne naissance à un nouvel organométallique, de structure bis-organozincique 1, 3, qui est susceptible d'agir sur divers composés en conduisant, dans la plupart des cas, à la fixation du motif structural:

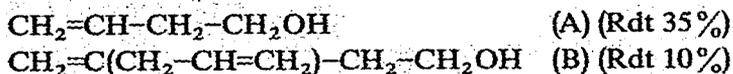


INTRODUCTION

Il a été montré^{3,4,39} que les dérivés organozinciques préparés à partir de bromure α -éthyléniques par attaque du zinc en poudre, au sein du tétrahydrofurane, sont des réactifs de choix pour la synthèse de composés β -éthyléniques: ils se condensent facilement aux dérivés carbonylés à température inférieure ou égale à la température ambiante et conduisent avec de bons rendements (60-80%)^{3,4} aux alcools correspondants; de même, ils permettent d'obtenir, dans des conditions réactionnelles tout à fait analogues aux précédentes, des amines β -éthyléniques à partir de *gem*-aminoéthers⁵ et d'aldimines¹⁷ (Rdt 60-80%).

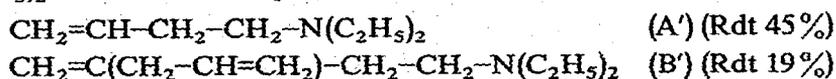
* Ce mémoire fait partie de la Thèse de Doctorat ès-Sciences Appliquées de cet auteur.

Début 1969³³, nous avons constaté, lors de la condensation du trioxyméthylène au bromure d'allyl-zinc effectuée à 65°, la présence d'un produit B à côté de l'alcool A normalement attendu :



(Pour effectuer une telle condensation dans de bonnes conditions, rappelons qu'il est nécessaire, après que le trioxyméthylène ait été ajouté à l'organométallique, d'amener progressivement le milieu réactionnel vers 65° afin d'amorcer la dépolymérisation du réactif aldéhydique et de démarrer la réaction de condensation; puis la réaction est poursuivie à cette température).

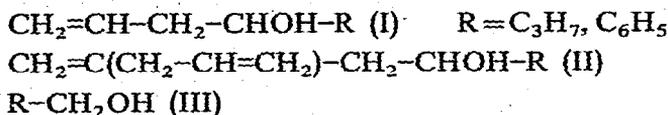
Simultanément, nous avons constaté un fait analogue lors de la condensation, dans des conditions expérimentales semblables, d'un *gem*-aminoéther $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ au bromure d'allyl-zinc :



Ces remarques expérimentales nous ont incité à étudier l'éventualité d'une nouvelle réaction susceptible d'intervenir lors des condensations effectuées à l'aide d'un organométallique α -éthylénique³³.

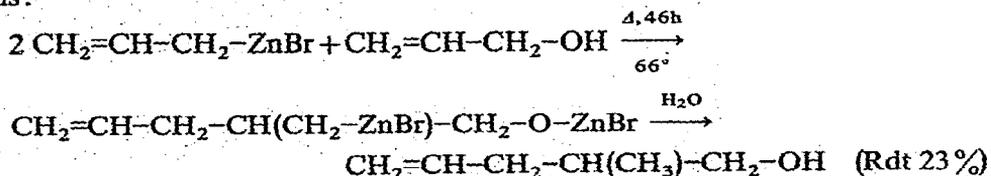
DÉTERMINATION DES CARACTÈRES GÉNÉRAUX DE LA NOUVELLE RÉACTION DANS LES CAS DE L'ACTION DU BROMURE D'ALLYL-ZINC SUR L'ALDÉHYDE BENZOÏQUE ET L'ALDÉHYDE BUTYRIQUE

Une étude approfondie effectuée lors de condensations à chaud du bromure d'allyl-zinc avec $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$ ou avec $\text{C}_3\text{H}_7-\text{CHO}$ nous a tout d'abord permis de déceler la présence de trois composés dans les produits de la réaction :



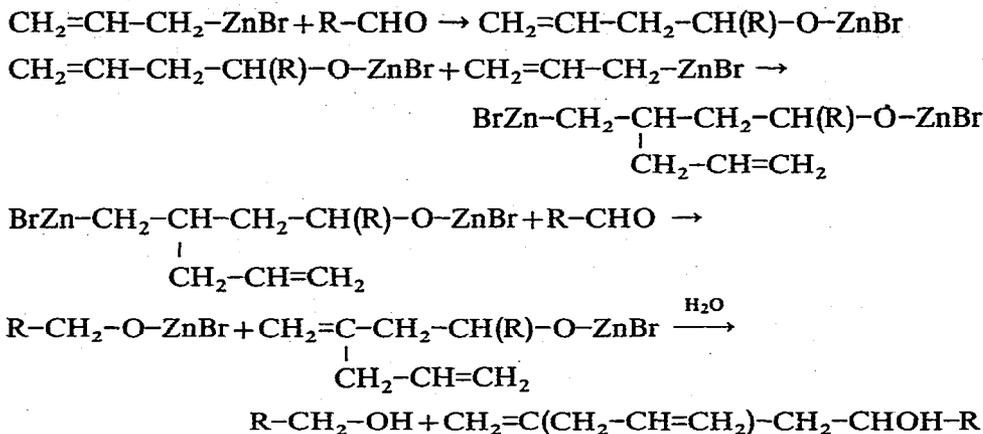
Le produit III correspond à la réduction de l'aldéhyde en alcool (réaction dont ne peut pas être responsable le bromure d'allyl-zinc lui-même²⁴ et il se trouve en quantité sensiblement équimoléculaire de celle obtenue pour l'alcool "anormal" II.

Remarque: On trouve également une petite quantité (Rdt < 10%) d'un alcool IV: $\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OH}$ provenant de l'addition du bromure d'allyl-zinc sur son propre produit d'oxydation formé au sein du milieu réactionnel. Nous avons d'ailleurs montré que la formation de IV est réalisable directement à partir de l'alcool allylique²⁷, mais il faut un long temps de chauffage pour atteindre des rendements moyens :

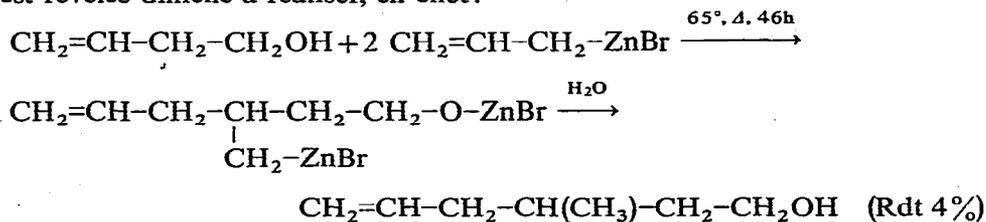


Cette réaction est tout à fait analogue à celle observée lors de l'action du bromure d'allyl-magnésium sur des alcools α -éthyléniques²⁵.

A ce stade de nos recherches et compte tenu du fait que les organomagnésiens allyliques sont susceptibles de s'additionner à la double liaison isolée des alcools β -éthyléniques²⁶ comme ils le font pour les alcools α -éthyléniques, il pouvait paraître plausible d'envisager l'apparition de II et III à partir du produit normal I selon le schéma réactionnel :



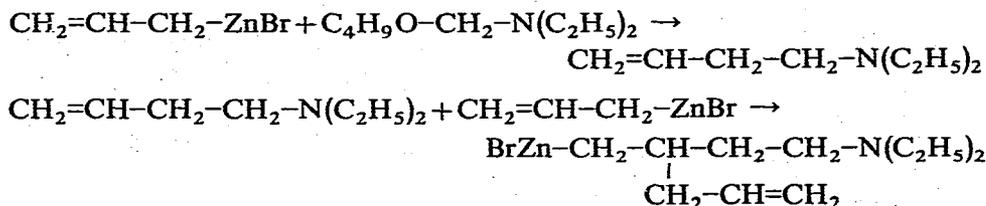
Nous avons donc essayé de vérifier une telle hypothèse en traitant un alcool β -éthylénique secondaire ou primaire par du bromure d'allyl-zinc^{33,27}; cette réaction s'est révélée difficile à réaliser, en effet :

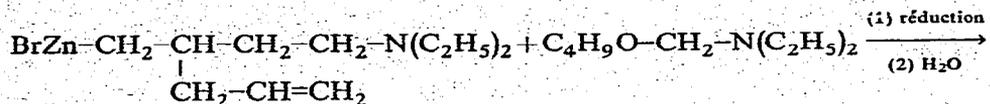


La réaction est encore plus difficile à réaliser avec un alcool β -éthylénique secondaire, de telles additions étant très sensibles aux effets d'encombrement stérique.

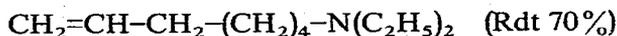
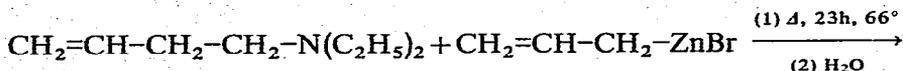
Une telle réaction ne peut donc intervenir de façon notable lors d'une condensation menée entre 30 et 65°, la durée de contact des réactifs ne dépassant pas 5h.

Un deuxième argument est venu également infirmer cette hypothèse: pour l'obtention de l'amine B' lors de l'action d'un *gem*-aminoéther sur le bromure d'allyl-zinc il faudrait envisager, selon cette hypothèse, le schéma réactionnel suivant :





Or l'amine $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ isolée lors de cette expérience donne bien lieu à une réaction d'addition lors de son traitement par le bromure d'allyl-zinc^{27,28}, mais la réaction conduit uniquement à l'autre type de structure possible :



Il semble donc que l'hypothèse de la formation de II et III par l'intermédiaire de I soit à rejeter et il nous a paru logique de proposer la seconde hypothèse suivante.

Les composés II et III prendraient naissance à partir d'une transformation du bromure d'allyl-zinc se produisant de façon notable lors du chauffage entre 30 et 65°, du bromure d'allyl-zinc en l'absence ou en présence du réactif antagoniste.

Cette hypothèse a été étudiée à l'aide des séries d'expériences rapportées dans les tableaux 1, 2 et 3.

L'examen des tableaux 1, 2 et 3 nous permet de faire les remarques suivantes :

(a) Le nouveau réactif organométallique prend bien naissance au cours du chauffage du bromure d'allyl-zinc, un minimum de douze heures de chauffage paraissant nécessaire pour atteindre un bon rendement de transformation du bromure d'allyl-zinc (tableau 1).

(b) On remarque également (tableau 1) que lors de temps de chauffage élevés (24h, 48h), le rendement en produit de condensation II ne s'accroît que très lentement ; la transformation totale (Rdt I→0, Rdt II→50%) ne paraît devoir être obtenue qu'après un très long temps de chauffage.

Pour justifier cette "limite" du rendement en produit II, au moins deux explications pouvaient être avancées : (1) existence d'un équilibre $2 \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{ZnBr} \rightleftharpoons \text{dimère}$. Nous avons vérifié qu'un tel équilibre n'existait pas en opérant dans les mêmes conditions expérimentales que ci-dessus mais en condensant l'aldéhyde par

TABLEAU 1^a

	0 h	1 h	6 h	12 h	19 h	24 h	48 h
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$ Récupéré Rdt (%)	6	8	8	8	6	7	8
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{C}_6\text{H}_5$ (I)	74	52	26	16	13	14	7
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}$ (III)	3	17	27	32	37	36	29
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{C}_6\text{H}_5)$ $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (II)	2	15	29	35	35	36	38

^a L'influence du temps de chauffage de 0.5 mole de bromure d'allyl-zinc avant condensation, est étudiée d'après les résultats obtenus en condensant ensuite 0.45 mole de $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$ à 20° et en laissant la température s'élever à volonté, puis repos 4-5 h à 20°.

TABLEAU 2^a

Température de condensation	Contact ultérieur	C ₆ H ₅ -CHO récupéré	Alcool I	C ₆ H ₅ -CH ₂ OH III	Alcool II
0°	Destruction immédiate	26	16	22	28
0°	5 h à t < 5°	7	13	34	38
25°	5 h à 25°	3	17	33	39
45°	Destruction immédiate	3	12	36	41
45°	5 h à 25°	4	13	33	40
65°	5 h à 25°	2	20	33	38
85° ^b	5 h à 25°	6	16	32	38

^a L'influence de la température de condensation de l'aldéhyde est étudiée d'après les résultats obtenus avec 0.30 mole de bromure d'allyl-zinc, chauffé 19 h à reflux du THF avant condensation et condensé à 0.22 mole de C₆H₅-CHO à température fixée.

^b DME au lieu de THF.

TABLEAU 3^a

Température de condensation	Contact ultérieur	C ₆ H ₅ -CHO récupéré	Alcool I	C ₆ H ₅ -CH ₂ OH III	Alcool II
t < 20°	5 h à t < 20°	6	77	3	2
30-66° (2h)	5 h à 25°	6	74	3	2

^a L'influence du temps de chauffage du bromure d'allyl-zinc au cours de la condensation est étudiée d'après les résultats obtenus à partir de 0.5 mole de bromure d'allyl-zinc préparé à t < 20°C et condensé à 0.45 mole de C₆H₅-CHO.

petites fractions sur un laps de temps de 120 h. Les pourcentages obtenus pour les alcools I, II et III sont sensiblement les mêmes que dans une expérience ordinaire, alors que dans l'hypothèse d'une réaction équilibrée, compte tenu de la réactivité plus élevée du bromure d'allyl-zinc que celle du réactif dimère (voir plus loin), le pourcentage de I dans le mélange d'alcools aurait dû être plus élevé; (2) existence d'une transformation: dimère + CH₂=CH-CH₂-ZnBr → trimère analogue à celle observée en série organoaluminique³⁰. Nous n'avons jamais pu déceler de produits de réaction correspondant à cet éventuel trimère.

Dans les conditions de nos expériences, la réaction de dimérisation du bromure d'allyl-zinc est vraisemblablement une réaction totale mais très lente; en outre, comme il y a sans doute intervention de plus en plus importante d'une décomposition des réactifs organométalliques (bromure d'allyl-zinc, réactif dimère) et des alcoolates lorsqu'on prolonge le temps de chauffage des réactifs (on constate en effet dans le tableau 1 une diminution du pourcentage de I sans que le pourcentage de II augmente notablement) il semble difficile d'observer l'obtention complète (Rdt → 50%) de cette réaction.

(c) On vérifie à nouveau que l'alcool de réduction III et l'alcool II sont en général en quantités équimoléculaires (tableaux 1, 2 et 3).

(d) Lorsque l'organométallique n'a pas été chauffé au préalable à t > 20°, la quantité d'alcool II n'est pas plus importante que la condensation ait lieu à chaud ou à

$t < 20^\circ$, dans le cas d'un aldéhyde réactif comme C_6H_5-CHO (tableau 3). Ceci peut se justifier par le fait que l'addition du bromure d'allyl-zinc à une liaison $>C=O$ est généralement beaucoup plus rapide que l'addition d'un organométallique α -insaturé sur une entité comportant une liaison $C=C$ isolée (réaction du bromure d'allyl-zinc sur lui-même).

La formation du nouvel organométallique par chauffage uniquement en présence du réactif antagoniste ne serait alors possible que lorsque la réaction de condensation du réactif antagoniste est très lente (cas du trioxyméthylène).

(e) Le tableau 2 montre que la température de condensation de l'aldéhyde au réactif préalablement chauffé 19 h à reflux du THF, a relativement peu d'importance, si ce n'est dans le cas d'une condensation à 0° suivie d'une destruction immédiate, indiquant ainsi que la réaction du nouvel organométallique avec l'aldéhyde benzoïque est lente à 0° . Ce fait a été également confirmé lors d'une étude effectuée avec C_3H_7-CHO (0.4 mole) le bromure d'allyl-zinc (0.5 mole) ayant été chauffé au préalable à reflux du solvant pendant 19h (voir tableau 4):

En résumé, ces séries d'expériences nous ont permis de montrer que le nouvel organométallique se forme à partir du bromure d'allyl-zinc seul, par chauffage, et de définir les conditions optimum pour l'obtention du nouveau réactif ainsi que pour la

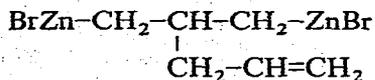
TABLEAU 4

Température de condensation	Contact ultérieur	C_3H_7-CHO récupéré	I	C_3H_5OH III	II
0°	Destruction immédiate	20	15	13	24
$30^\circ-66^\circ$	5 h à 25°	—	7	28	39

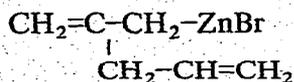
réalisation des réactions de condensation. Les conditions utilisées dans la suite de notre travail sont les suivantes: (1) chauffage préalable du bromure d'allyl-zinc pendant une durée de 15 à 19 h. (2) condensation des réactifs à $20-25^\circ$ en laissant la température s'élever à volonté, puis contact à $20-25^\circ$ pendant 4 à 5h.

ÉTUDE DE LA STRUCTURE DU NOUVEL ORGANOMÉTALLIQUE

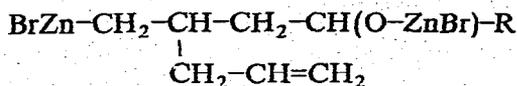
Compte tenu des remarques expérimentales faites précédemment, l'hypothèse la plus simple consiste à envisager la formation, par une réaction de dimérisation du bromure d'allyl-zinc, de l'entité bis-organozincique 1,3:



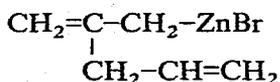
En absence d'un réactif cette entité peut: soit se maintenir sous cette forme bis-organozincique, soit perdre spontanément "BrZn-H" et se transformer en organozincique α -éthylénique



Si le dérivé bis-organozincique est stable en l'absence de réactif, il peut ensuite, en présence du réactif antagoniste: soit agir en tant qu'organozincique saturé par l'un des groupements fonctionnels sur l'aldéhyde, conduisant ainsi à



(cette entité exerçant ensuite en tant qu'organozincique saturé une réaction facile de réduction³⁴ sur une deuxième molécule de réactif antagoniste), soit exercer immédiatement une réaction de réduction, libérant ainsi l'organozincique α -éthylénique



(qui agira ensuite facilement²³, en tant qu'organozincique α -éthylénique, sur une deuxième molécule de réactif antagoniste), soit exercer simultanément les deux types de réactions: condensation et réduction (ce qui est peu probable).

Les différents points envisagés ont fait l'objet d'une étude.

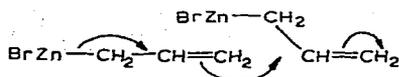
(1) Réaction de dimérisation

On sait que les organométalliques peuvent présenter des phénomènes d'association, le degré d'association diminuant lorsque la "basicité" du solvant augmente²⁹.

L'existence d'une entité $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{ZnBr})_2 \cdot n$ solvant, au sein du THF est donc plausible et on peut raisonnablement envisager que, sous l'influence d'un chauffage prolongé, le complexe d'association formé entre les deux molécules puisse évoluer vers une réaction d'addition (analogue à celle du bromure d'allyl-zinc aux liaisons C-C doubles), soit par un processus $S_E i^{10}$:

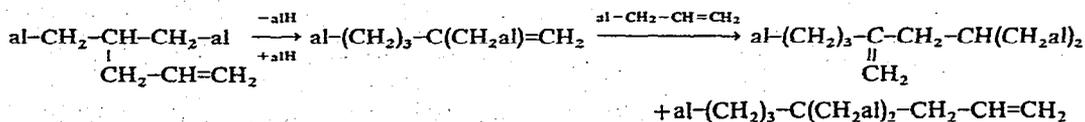


soit par un processus $S_E 2^{25}$:



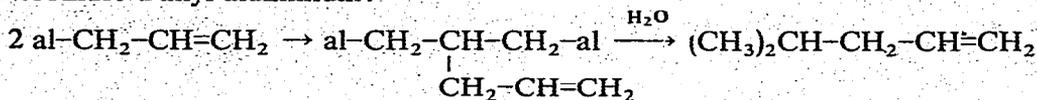
A noter qu'en 1970, Lehmkuhl et Reinehr³⁰ ont proposé une structure analogue à celle que nous avons envisagée dès 1969³³, pour une réaction de dimérisation*

* La dérivé bis-aluminique ainsi obtenu peut ensuite donner lieu à une nouvelle addition selon le schéma réactionnel:

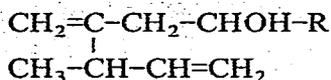


Ce phénomène n'a pas pu être observé dans le cas de bromure d'allyl-zinc.

du bromure d'allyl-aluminium :



La transposition allylique totale envisagée au niveau de l'une des molécules d'organométallique rend compte du fait expérimental observé dans le cas d'un mélange de bromure d'allyl-zinc-bromure de crotyl-zinc (structure principalement primaire^{3,4}): en effet dans ce cas, l'alcool II obtenu par condensation sur un aldéhyde correspond à la structure :



Le degré d'association diminuant lorsque la basicité du solvant augmente²⁹, la formation du nouvel organométallique doit être défavorisée par l'emploi de solvants plus basiques que le THF: ce fait a été confirmé par une étude de l'action de $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-ZnBr}$ (0.5 mole) sur $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHO}$ (0.4 mole), le nouveau solvant étant ajouté à raison de 2 moles par mole de métallique, avant le chauffage à reflux de 19 h. Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau 5.

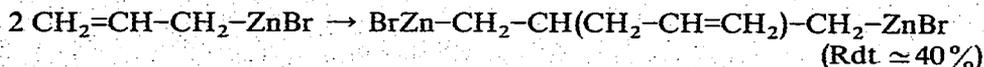
TABLEAU 5

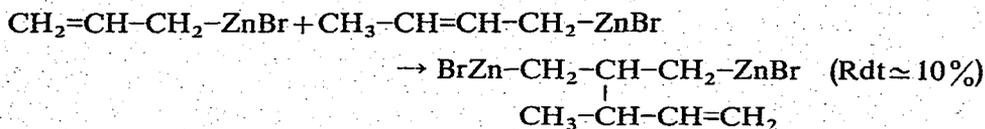
Produits obtenus	Solvants			
	THF	DME	THF/DMSO	THF/HMPT
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHO}$ récupéré	—	—	—	—
$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CHOH-C}_3\text{H}_7$ (I)	7%	8%	35%	70%
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ (III)	28%	27%	11%	—
$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2\text{-CHOH-C}_3\text{H}_7$ (II)	39%	37%	14%	—
 $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$				

Nous constatons que la réaction de dimérisation est nettement défavorisée lorsque la "basicité" du solvant croît, puisque, pour les solvants utilisés, nous avons le classement selon la "basicité" croissante³¹: $\text{THF} \leq \text{DME} < \text{DMSO} < \text{HMPT}$.

Une confirmation de l'influence sensiblement égale à celle du THF pour le DME dans cette réaction, est apportée par les expériences suivantes relatives à l'action du bromure d'allyl-zinc (0.5 mole) sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$ (0.45 mole), après un chauffage du réactif pendant 19 h (tableau 6).

Enfin cette réaction de dimérisation (comme généralement les additions d'organométalliques aux liaisons insaturées isolées³²) doit être très sensible aux effets d'encombrement stérique sur la structure de l'organométallique; c'est ce que l'on constate expérimentalement. En effet on observe une réaction de dimérisation pour le bromure d'allyl-zinc et pour un mélange équimoléculaire de bromure d'allyl-zinc et de bromure de crotyl-zinc.





(N.B.: rendements calculés d'après les quantités d'alcool obtenues.)

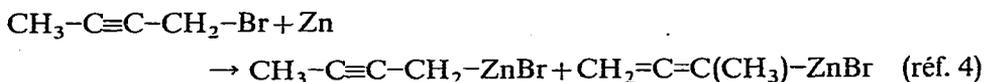
TABLEAU 6

Produits obtenus	Solvants	
	THF	DME
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$ récupéré	6%	16%
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{C}_6\text{H}_5$ (I)	13%	10%
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH}$ (III)	37%	29%
$\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{C}_6\text{H}_5$ (II)	35%	35%

Par contre, on n'observe aucune réaction de dimérisation à partir du bromure de crotyl-zinc et du bromure de méthallyl-zinc.



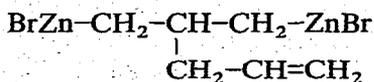
De même, aucune réaction de dimérisation n'est observée à partir de l'organo-zincique dérivant de bromures α -acétyléniques substitués (préparé selon ref. 6):



Ce métallique chauffé pendant 14 h, puis condensé à $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$, n'a conduit à aucun produit résultant d'une dimérisation.

Enfin aucune réaction d'addition n'a eu lieu en chauffant un mélange équimoléculaire de bromure d'allyl-zinc et de cet organozincique, bien qu'il ait été établi^{27,28,32,40,41} dans notre laboratoire que les organozinciques α -insaturés s'additionnent facilement aux systèmes éthyléniques, acétyléniques et alléniques isolés. L'absence de réaction entre le bromure d'allyl-zinc et un organométallique dérivant d'un bromure α -acétylénique a été très récemment confirmée⁴³; par contre il a été montré que le bromure d'allyl-zinc était susceptible de donner une réaction d'addition avec les magnésiens acétyléniques et vinyliques⁴³.

(2) Mise en évidence de l'existence de la forme bis-organozincique



(a) Mise en évidence par spectrographie infra-rouge

L'étude des spectres infra-rouges des organométalliques α -éthyléniques a été réalisée^{3,4}. Il a été montré que: (1) le bromure d'allyl-zinc, au sein du THF, présente, dans les meilleures conditions, une seule bande, longue et fine, à 1615 cm^{-1} (réf. 3 et 4); (2) le bromure de méthallyl-zinc, au sein du THF présente une bande de forte intensité à 1615 cm^{-1} (réf. 3 et 4); (3) le bromure de crotyl-zinc, au sein du THF présente une bande importante à 1635 cm^{-1} (réf. 3 et 4), caractéristique de la structure $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-ZnBr}$.

Nous avons utilisé cette technique et étudiée le spectre infra-rouge du bromure d'allyl-zinc avant chauffage et après 24 h de chauffage: Le spectre IR du bromure d'allyl-zinc utilisé dans notre expérience présente bien, avant chauffage, uniquement une bande d'intensité moyenne à 1615 cm^{-1} . Après 24 h de chauffage à reflux du THF, le spectre IR présente deux bandes l'une à 1615 cm^{-1} de faible (ou même très faible) intensité, l'autre à 1640 cm^{-1} de forte intensité.

La bande qui apparaît à 1640 cm^{-1} est vraisemblablement caractéristique du nouvel organométallique: le nombre d'onde mesuré correspond à une liaison vinylique éloignée d'un groupement métallique. Si la structure ne correspondait pas au bis-organozincique mais à l'organozincique de type méthallylique, la bande à 1615 cm^{-1} serait restée d'intensité notable, à côté d'une bande à 1640 cm^{-1} caractéristique du groupement vinylique.

De plus les données de la spectrographie infra-rouge suivent un parallélisme étroit (tableau 7) avec les renseignements obtenus quant à la formation du nouvel organométallique au sein de différents solvants (voir paragraphe précédent).

TABLEAU 7

Solvant	Chauffage	1615 cm^{-1} (intensité)	1640 cm^{-1} (intensité)
THF	sans chauffage	moyenne	néant
THF	24 h à 60°	faible	moyenne
DME	24 h à 60°	faible	moyenne
THF/DMSO	24 h à 60°	moyenne	très faible
THF/HMPT	24 h à 60°	moyenne	néant

Enfin nous avons constaté que le spectre du bromure de crotyl-zinc reste pratiquement inchangé après 48 h de chauffage; il en est de même pour celui du bromure de méthallyl-zinc après 72 h de chauffage. Ceci est tout à fait en accord avec le fait expérimental que ces deux organométalliques ne sont pas susceptibles de donner naissance à un nouvel organométallique par réaction de dimérisation.

(b) Mise en évidence par voie chimique

Plusieurs réactions nous ont permis de mettre en évidence la formation de composés résultant d'une action normale des deux groupements fonctionnels du bis-organozincique.

Réaction d'hydrolyse. L'hydrolyse d'une solution de bromure d'allyl-zinc préalablement chauffée pendant 19 h à reflux du THF, nous a permis de mettre en évidence, malgré les difficultés de séparation par distillation fractionnée, la formation,

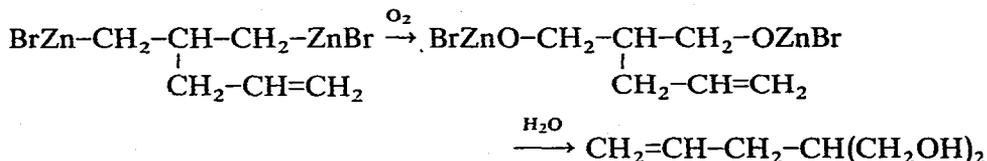
à côté notamment de biallyle, de méthyl-4 pentène-1 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (Rdt 20%) qui ne peut provenir que de la forme bis-organozincique. Rappelons qu'un résultat analogue a été obtenu en série aluminique par Lehmkuhl et Reinehr³⁰.

Réaction de deutérololyse. Compte tenu du fait que le carbure attendu (Eb $\approx 60^\circ$) est difficilement séparable du THF (Eb 66°) et du fait que nous avons constaté et signalé précédemment que le DME (Eb 84°) convient aussi bien que le THF pour préparer le bromure d'allyl-zinc et réaliser sa "dimérisation", nous avons opéré au sein de ce dernier solvant pour cette réaction.

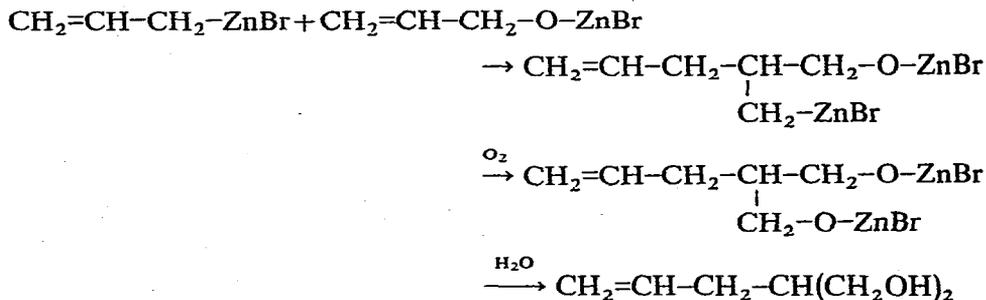
La deutérololyse d'une solution de bromure d'allyl-zinc préparée au sein du DME et préalablement chauffée à 65° pendant 17 h, nous a permis d'obtenir, à côté de biallyle, le carbure $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{D})_2$ avec un rendement de 45%.

Réaction d'oxydation volontaire. Une solution de bromure d'allyl-zinc préalablement chauffé 14 h à reflux du THF a été traitée en faisant barboter un courant d'oxygène pur pendant 4 h. Deux produits ont été obtenus: l'alcool $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OH}$ (Rdt 7%) et le glycol $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2\text{OH}$ (Rdt 30%).

Compte tenu du fait que le premier de ces produits se trouve en quantité comparable à celle ordinairement constatée dans les réactions de condensation ($\leq 10\%$) et compte tenu du fait qu'il s'obtient difficilement (même en mettant de l'alcool allylique en présence de bromure d'allyl-zinc (Rdt 23% après 46 h de chauffage à reflux du THF)) il est vraisemblable d'attribuer la majeure partie du glycol formé à une double réaction d'oxydation du bis-organozincique:



plutôt qu'à une réaction ultérieure d'oxydation de l'intermédiaire formé par addition du bromure d'allyl-zinc sur son propre produit d'oxydation:

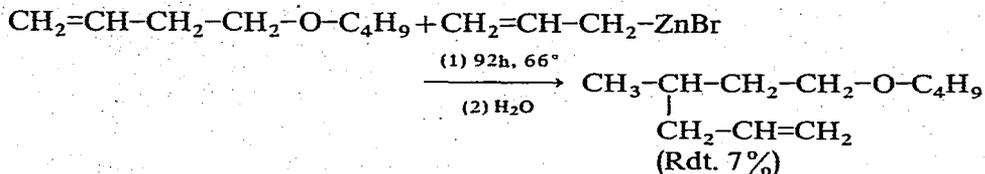


Action sur un dérivé halogéné. Plusieurs essais nous ont montré que le bromure d'allyle était sans action sur le nouvel organométallique.

Noller³⁷ ayant signalé que, par contre, les halogénures tertiaires agissaient bien sur les organozinciques saturés, nous avons alors étudié l'action du chlorure de t-butyle. Malheureusement, nous n'avons pu mettre en évidence une réaction entre ce chlorure et le bromure d'allyl-zinc dimère.

Enfin nous avons étudié l'action de l'éther chlorométhyle $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{Cl}$; nous avons observé dans ce cas une réaction: le produit de double réaction $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ n'apparaît pas, mais il se forme, à côté du produit $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ le composé $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ qui provient vraisemblablement du bis-organozincique.

En effet, pour éliminer l'hypothèse d'une réaction se faisant non pas par l'intermédiaire du bis-organozincique mais par une réaction d'addition du bromure d'allyl-zinc à l'éther-oxyde β -éthylénique normalement formé $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, nous avons étudié l'action du bromure d'allyl-zinc sur un éther-oxyde β -éthylénique. Nous avons constaté que cette réaction est très difficile à réaliser^{27,33}:



(3) *Action sur un réactif antagoniste en tant qu'organozincique saturé plutôt qu'en tant qu'organozincique α -éthylénique*

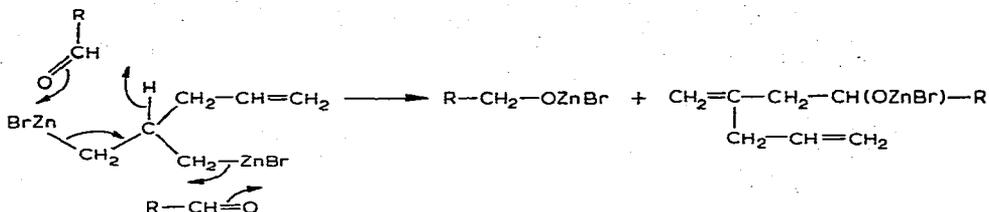
Les nombreux essais de condensation effectués avec cet organométallique (qui seront détaillés dans les applications pratiques et la partie expérimentale) nous ont montré que cet organométallique présente, en réalisant les condensations à température ambiante: (a) une bonne réactivité vis à vis des aldéhydes aliphatiques et aromatiques, des cétones, des *gem*-chloroéthers, des *gem*-aminoéthers, des chlorures d'acide et de l'oxygène; (b) aucune réactivité, en pratique, vis à vis des esters comme $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, des nitriles comme $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{N}$, des aldimines aliphatiques ou mixtes, énolesables ou non énolesables, simples ou à structure conjuguée, telles que $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3$, et $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3$ (préparées selon refs. 15-18), de l'anhydride carbonique, des dérivés halogénés tels que le bromure d'allyle.

Or les propriétés chimiques des organozinciques saturés ont été largement étudiées³⁴ et font encore l'objet actuellement de nombreux travaux⁴². Leur réactivité est généralement plus faible que celle des organomagnésiens saturés correspondants et les condensations doivent généralement être effectuées à température égale ou supérieure à la température ambiante. Cependant, ils montrent une bonne réactivité vis à vis de l'oxygène, des aldéhydes et cétones (en donnant toutefois facilement une réaction de réduction au détriment de la réaction normale d'addition), des *gem*-chloroéthers, des *gem*-aminoéthers et des chlorures d'acide. Mais ils montrent une très faible réactivité sinon une inactivité complète vis à vis des esters, nitriles, imines, anhydride carbonique et bromure d'allyle.

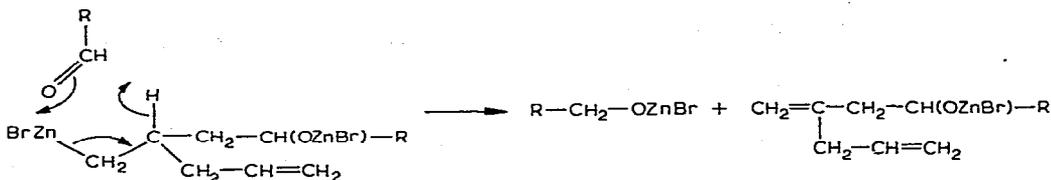
Par contre, les recherches effectuées depuis quelques années dans notre laboratoire montrent que les organozinciques α -éthyléniques, même de structure méthallylique, sont très réactifs (condensation facile à 0° en général) et notamment agissent facilement: sur les esters²³, sur les nitriles³⁵, sur les aldimines énolesables ou non énolesables¹⁷, sur les aldimines à structure conjuguée¹³, l'anhydride carbonique²³, le bromure d'allyle³⁶.

En conséquence nos résultats expérimentaux montrent nettement que la réactivité du nouvel organométallique est comparable à celle d'un organozincique saturé, plutôt qu'à celle d'un organozincique α -éthylénique. Dans les réactions, l'entité agissante doit être le bis-organozincique.

Enfin, nous avons envisagé au début de ce chapitre la possibilité que la réaction de réduction, qui accompagne toujours la réaction de condensation, ait lieu simultanément à cette condensation; mais cela nécessiterait la réalisation difficile d'un mécanisme réactionnel du type suivant :



Il semble plus plausible d'envisager une réaction de réduction postérieure à la réaction de condensation, selon un schéma réactionnel tel que :



EXTENSION DE LA TRANSFORMATION SUBIE PAR LE BROMURE D'ALLYL-ZINC AU CAS DE MÉTAUX AUTRES QUE LE ZINC

Nous avons essayé d'étendre la réaction de transformation par chauffage du bromure d'allyl-zinc à d'autres organométalliques dérivant du bromure d'allyle: bromure d'allyl-magnésium⁴⁴, chlorure d'allyl-cadmium², bromure d'allyl-aluminium¹, allyl-lithium²².

Chacun de ces organométalliques, traité dans des conditions analogues à celles utilisées pour la dimérisation du bromure d'allyl-zinc a été ensuite soumis à l'action d'un aldéhyde (C_3H_7-CHO , C_6H_5-CHO). Dans chacun des cas étudiés, il n'a pas été possible de mettre en évidence la formation d'un composé résultant de l'action d'un nouvel organométallique "dimère", à côté de l'alcool normalement attendu $R-CHOH-CH_2-CH=CH_2$.

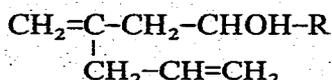
Ces résultats peuvent, a priori, paraître surprenants surtout dans le cas du bromure d'allyl-aluminium puisque nous savons que le bis-organométallique a été mis en évidence³⁰, mais Lehmkuhl et Reinehr n'ont, à notre connaissance, réalisé aucune autre réaction que la réaction d'hydrolyse. Il est vraisemblable que dans notre cas le bis-organozincique se forme mais compte tenu de la réactivité très faible des organozinciques saturés vis à vis des dérivés carbonyles³⁸, la réaction du bis-organozincique sur les aldéhydes doit être très difficile et de plus, dans le cas de C_3H_7-CHO elle serait fortement concurrencée par une réaction d'énolisation du dérivé carbonyle³⁸.

PRINCIPALES APPLICATIONS PRATIQUES

Le nouveau réactif organométallique obtenu par chauffage du bromure d'allyl-zinc, nous a permis d'effectuer la synthèse d'alcools, d'éther-oxydes, d'amines etc., difficilement accessibles par ailleurs.

(1) Action sur les aldéhydes

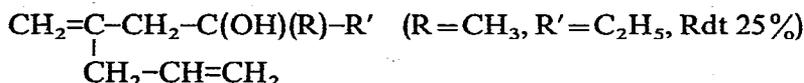
Les aldéhydes aliphatiques et aromatiques agissent facilement, à température ambiante sur cet organométallique et conduisent avec des rendements de 25 à 40% à des alcools de structure :



(R=H, Rdt 30%; R=CH₃, Rdt 25%;
R=C₃H₇, Rdt 39%; R=C(CH₃)₃, Rdt 26%;
R=(CH₂)₅-CH₃, Rdt 14%; R=C₆H₅, Rdt=40%)

(2) Action sur les cétones

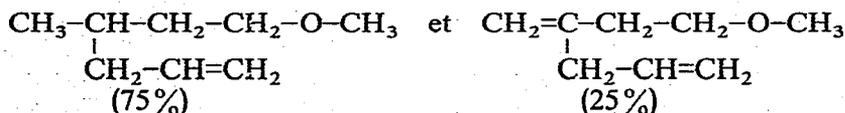
Une cétone aliphatique R-CO-R' se condense facilement, à température ambiante, à ce réactif organométallique et conduit à un alcool tertiaire de structure



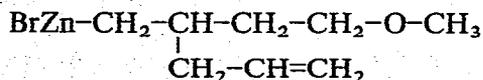
Une cétone α -éthylénique peut également réagir, en conduisant uniquement au produit d'addition 1,2. C'est ainsi que C₆H₅-CH=CH-CO-CH₃ a conduit à l'alcool tertiaire: R=CH=CH-C₆H₅, R'=CH₃, Rdt 15%.

(3) Action sur le gem-chloroéther CH₃-O-CH₂-Cl

Ce composé agit facilement, à température ambiante, et conduit avec un rendement de 25% au mélange de deux éther-oxydes



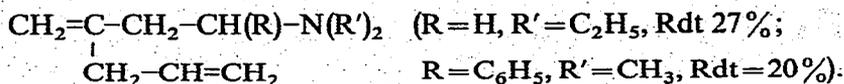
Il semble que dans ce cas, l'organozincique



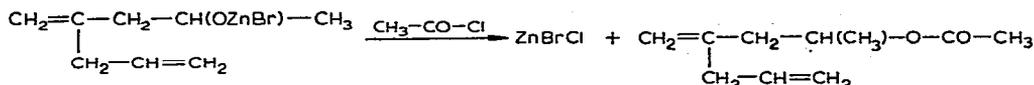
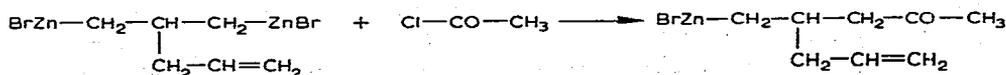
n'effectue que pour une faible part la réaction de réduction qu'il est susceptible d'exercer.

(4) Action sur les gem-aminoéthers: R''O-CH(R)-N(R')₂

Les gem-aminoéthers simples ou substitués agissent facilement, à température ambiante, et conduisent à des amines tertiaires de structure :

(5) Action sur le chlorure d'acétyle: $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{Cl}$

La réaction, effectuée à température ambiante sur le bromure d'allyl-zinc "dimère" préparé au sein du DME, nous a conduit avec un rendement de 25% à l'acétate d'alcyle: $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)=\text{CH}_2$. La formation de cet acétate peut se justifier de la façon suivante:



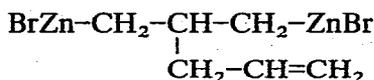
(6) Réaction d'oxydation

Elle permet la synthèse du glycol $\text{HOCH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2\text{OH}$ (Rdt 30%).

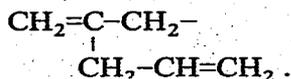
CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude effectuée au cours de ce travail nous a permis de mettre en évidence l'existence d'un nouvel organométallique se formant par chauffage prolongé du bromure d'allyl-zinc, préparé au sein du tétrahydrofurane ou du diméthoxyéthane.

Compte tenu de l'étude de structure en spectrographie infrarouge et de l'étude des propriétés chimiques de ce réactif organométallique, nous avons pu proposer la structure bis-organozincique-1,3:



Du point de vue comportement réactionnel, cet organométallique exerce généralement une réaction de condensation normale par l'un de ses groupements fonctionnels, le deuxième groupement exerçant ensuite une réaction de réduction; l'exercice de deux réactions de condensation normale n'a été observé que dans quelques cas (hydrolyse, deutérololyse, oxydation etc.). Ce réactif permettra donc généralement d'introduire sur une molécule le motif structural



Nous avons montré que ce réactif organométallique agit facilement sur les aldéhydes, les cétones, les *gem*-chloroéthers, les *gem*-aminoéthers et les chlorures d'acide mais qu'il ne semble pas agir sur les esters, les nitriles et les aldimines.

L'action de ce nouveau réactif organométallique sur divers composés peut donc constituer une nouvelle méthode de synthèse permettant d'atteindre un type de structure bi-éthylénique difficilement accessible par ailleurs.

PARTIE EXPERIMENTALE

Réactions de condensation

Remarques: Dans ces réactions, seuls seront décrits les produits correspondant à l'action du nouveau réactif organométallique.

Les spectres infra-rouge et de RMN de tous les produits décrits ci-dessous sont en accord avec les structures proposées. Le motif structural $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{Z}$ présente les bandes IR suivantes: 3080, 990, 910 cm^{-1} ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 890 cm^{-1} ($\text{CH}_2=\text{C}$), 1650, 1640 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).

Le spectre RMN de ce motif structural se présente ainsi: [CCl_4 , δ (ppm)]: 2.10–2.40 (m, 2, CH_2-Z), 2.50–2.90 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.65–6.10 (m, 5, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{Z}$).

Les rendements sont toujours calculés par rapport à la quantité de réactif antagoniste introduite et non pas à partir de la quantité supposée de dimère formé.

Mode opératoire généralement utilisé

0.5 mole de bromure d'allyl-zinc préparé dans un appareillage classique est chauffé à reflux du THF ou du DME pendant 15–20 h. Après refroidissement 0.45 mole de réactif (l'aldéhyde par exemple) est ajouté à température ambiante, en laissant la température s'élever pendant la condensation. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu 4 à 5 h à température ambiante. On traite ensuite par une solution glacée d'ammoniaque. La phase organique est décantée, la phase aqueuse est extraite par $4 \times 60 \text{ cm}^3$ d'éther. Les phases organiques sont réunies, séchées sur CO_3K_2 et filtrées. Les solvants sont éliminés soit par distillation, sur colonne Dufton (cas des produits dont $\text{Eb} < 150^\circ$) soit par évaporation sous pression réduite partielle (cas où $\text{Eb} > 150^\circ$). Les produits sont ensuite séparés soit par distillation, soit par chromatographie préparative en phase gazeuse.

Action sur l'aldéhyde formique (trioxyméthylène ou bien formol gazeux⁷):
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$. Rdt 30%, $\text{Eb}_{760} 160^\circ$, $n_D^{20} 1.4582$, $d_4^{20} 0.875$, R.M. th. 35.15, R.M. exp. 35.03. Analyse: Trouvé: C, 74.87; H, 10.80. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ calc.: C, 75.00; H, 10.72%.

Action sur l'aldéhyde acétique (à partir de la dépolymérisation du paraldéhyde⁸):
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$. Rdt 25%, $\text{Eb}_{38} 81^\circ$, $n_D^{20} 1.4550$, $d_4^{20} 0.858$, R.M. th. 39.73, R.M. exp. 39.61. Analyse: Trouvé: C, 75.99; H, 11.22. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ calc.: C, 76.18; H, 11.11%.

Action sur l'aldéhyde butyrique $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{C}_3\text{H}_7$:
 Rdt 39% $\text{Eb}_{17} 92^\circ$, $n_D^{20} 1.4510$, $d_4^{20} 0.857$, R.M. th. 48.97, R.M. exp. 48.88. Analyse: Trouvé: C, 77.76; H, 11.59. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ calc.: C, 77.97; H, 11.66%.

Action sur l'aldéhyde pivalique (préparé selon ref. 9): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$: Rdt 26%, $\text{Eb}_{22} 80^\circ$, $n_D^{20} 1.4537$; $d_4^{20} 0.879$, R.M. th. 53.49,

R.M. exp. 53.40. Analyse: Trouvé: C, 78.37; H, 12.02. $C_{11}H_{20}O$ calc.: C, 78.54; H, 11.92 %.

Action sur l'aldéhyde heptylique $CH_2=C(CH_2-CH=CH_2)-CH_2-CHOH-(CH_2)_5-CH_3$. Rdt 14 %, Eb₁₅ 135°, n_D^{20} 1.4584, d_4^{20} 0.846, R.M. th. 62.82, R.M. exp. 62.68. Analyse: Trouvé: C, 79.44; H, 12.27. $C_{13}H_{24}O$ calc.: C, 79.51; H, 12.25 %.

Action sur l'aldéhyde benzoïque: $CH_2=C(CH_2-CH=CH_2)-CH_2-CHOH-C_6H_5$. Rdt 40 %, Eb₁₉ 151°, n_D^{20} 1.5282, d_4^{20} 0.981, R.M. th. 59.22, R.M. exp. 59.14. Analyse: Trouvé: C, 82.67; H, 8.66. $C_{13}H_{16}O$ calc.: C, 82.98; H, 8.51 %.

Action sur la méthyléthylcétone $CH_2=C(CH_2-CH=CH_2)-CH_2-C(OH)(CH_3)-C_2H_5$. Rdt 25 %, Eb₇₆₀ 180°, n_D^{20} 1.4570, d_4^{20} 0.865, R.M. th. 48.97, R.M. exp. 48.46. Analyse: Trouvé: C, 77.67; H, 11.56. $C_{10}H_{18}O$ calc.: C, 77.91; H, 11.68 %.

Action sur la benzalacétone $C_6H_5-CH=CH-C(OH)(CH_3)-CH_2-C(CH_2-CH=CH_2)=CH_2$. Rdt 14 %, Eb₁₂ 165°, n_D^{20} 1.5520. Analyse: Trouvé: C, 84.13; H, 8.82. $C_{16}H_{20}O$ calc.: C, 84.20; H, 8.77 %.

Action sur l'éther chlorométhyle (préparé selon ref. 14) $CH_2=C(CH_2-CH=CH_2)-CH_2-CH_2-OCH_3$ en mélange avec $CH_3-CH(CH_2-CH=CH_2)-CH_2-CH_2-O-CH_3$. Rdt 25 %, Eb₅₀ 52°.

Action sur le diéthylamino-butoxyméthane (préparé selon ref. 11) $CH_2=C(CH_2-CH=CH_2)-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$. Rdt 27 %, Eb₄₃ 98°, n_D^{20} 1.4485, d_4^{20} 0.800, R.M. th. 56.00, R.M. exp. 55.93. Analyse: Trouvé: C, 78.79; H, 12.74; N, 8.12. $C_{11}H_{21}N$ calc.: C, 79.08; H, 12.55; N, 8.37 %.

Action sur le diméthylamino-butoxyphénylméthane (préparé selon ref. 12) $CH_2=C(CH_2-CH=CH_2)-CH_2-CH(C_6H_5)-N(CH_3)_2$. Rdt 20 %, Eb₁₇ 135°, n_D^{20} 1.5160, d_4^{20} 0.920, R.M. th. 71.33, R.M. exp. 71.87. Analyse: Trouvé: C, 83.88; H, 9.62; N, 6.64. $C_{15}H_{21}N$ calc.: C, 83.82; H, 9.66; N, 6.52 %.

Action sur le chlorure d'acétyle (métallique préparé au sein du DME) $CH_3-CO-O-CH(CH_3)-CH_2-C(CH_2-CH=CH_2)=CH_2$. Rdt 25 %, Eb₄₃ 98°, n_D^{20} 1.4350. Analyse: Trouvé: C, 71.68; H, 9.47. $C_{10}H_{16}O_2$ calc.: C, 71.45; H, 9.52 %.

Action sur l'aldéhyde benzoïque du réactif formé à partir du mélange bromure d'allyl-zinc - bromure de crotyl-zinc. En plus, de $CH_2=C(CH_2-CH=CH_2)-CH_2-CHOH-C_6H_5$ (Rdt 13 %) on obtient: $CH_2=C[CH(CH_3)-CH=CH_2]-CH_2-CHOH-C_6H_5$. Rdt 8 %, Eb₁₅ 148°, n_D^{20} 1.5240. Analyse: Trouvé: C, 83.29; H, 9.02. $C_{14}H_{18}O$ calc.: C, 83.18; H, 8.91 %. RMN [CCl_4 , δ (ppm)]: 1.05 (d, 3, CH_3), 2.28 (d, 2, $-CH_2-$), 2.45-2.93 (m, 2, OH, $CH-CH_3$), 4.38-4.73 (m, 1, $CH-C_6H_5$), 4.65-6.10 (m, 5, $CH_2=C(CH_2-CH=CH_2)-$), 6.93-7.32 (m, 5, C_6H_5).

Réaction d'hydrolyse.

Une solution de 0.3 mole de bromure d'allyl-zinc au sein de 200 cm³ de THF est chauffée pendant 24 h au reflux du solvant.

Après la fin du chauffage, le maximum de THF est éliminé par distillation (environ 150 cm³); le milieu réactionnel est alors refroidi à 0° et détruit par une solution d'ammoniaque glacée. Après extraction et traitements usuels, on obtient une fraction de 15 g, Eb 55-57°, analysée par chromatographie analytique en phase vapeur (colonne SE 30, 10 pieds analytique).

Le chromatogramme présente 3 pics qui ont pu être identifiés sans ambiguïté (grâce à des échantillons purs servant de référence) à: $(CH_3)_2CH-CH_2-CH=CH_2$ ²¹ (Rdt \approx 20 %), $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ ¹⁹, et tétrahydrofuranne.

Réaction de deutérolyse

Une solution de 0.45 mole de bromure d'allyl-zinc au sein de 250 cm³ de DME est chauffée à 65° pendant 17 h. Après refroidissement à 0°, 50 cm³ de D₂O sont ajoutés goutte à goutte (durée 1 h 30 min environ) tout en maintenant la température à 0°. Le milieu réactionnel se colore en vert clair plus devient pâteux et blanc sale. On maintient sous agitation pendant 2 h, à température ambiante, puis on traite par 350 cm³ de solution ammoniacale à 20% pour dissoudre les sels de zinc. Après extraction au dibutyléther et traitements usuels, on isole une fraction de 8.9 g (Eb 55-57°) renfermant: 10% de biallyle et 90% de CH₂=CH-CH₂-CH(CH₂D)₂ (Rdt 45%). Spectre RMN [CCl₄, δ(ppm)]: 0.75-1.10 (m, 4, CH(CH₂D)₂), 1.42-2.32 (m, 3, CH₂-CH), 4.82-6.30 (m, 3, CH₂=CH).

Réaction d'oxydation

On effectue séparément la préparation de deux solutions de bromure d'allyl-zinc (0.28 mole au sein de 190 cm³ de THF) et chacune de ces préparations est chauffée pendant 14 h à reflux du THF.

Étude des produits d'oxydation volontaire. Dans la première solution d'organozincique, on fait barboter de l'oxygène pur pendant 4 h, la température du milieu réactionnel s'élevant rapidement de 20 à 40° au début de l'opération pour redescendre progressivement à 16° en fin d'opération. Après destruction et traitements usuels, on obtient: 1.0 g de méthyl-2 pentène-4 ol-1 CH₂=CH-CH₂-CH(CH₃)-CH₂OH²⁷. (Eb₁₅ 51°, Rdt 7% par rapport au bromure d'allyl-zinc) et 4.9 g d'allyl-2 propane diol-1,3 CH₂OH-CH(CH₂-CH=CH₂)-CH₂OH (Rdt 30% par rapport au bromure d'allyl-zinc, Eb₁₅ 128°, n_D²⁰ 1.4660, d₄²⁰ 0.998, Litt.²⁰ Eb₁₅ 136-139°). Analyse: Trouvé: C, 61.98, H, 10.37. C₆H₁₂O₂ calc.: C, 62.09, H, 10.33%. Spectre IR: 3350 cm⁻¹ très large (-OH), 3080, 990, 910 cm⁻¹ (-CH=CH₂), 1640 cm⁻¹ (C=C). Spectre RMN [CCl₄, δ (ppm)]: 1.67-2.45 (m, 3, CH₂-CH), 3.22-3.92 (m, 4, CH₂OH), 4.52-6.25 (m, 5, CH₂=CH, 2OH).

Étude des produits d'oxydation involontaire. La deuxième solution est maintenue sous agitation pendant 4 h, à une température variant progressivement de 40° à 16°. Après destruction et traitements usuels, on obtient: 1.2 g de méthyl-2 ol-1 pentène-4 CH₂=CH-CH₂-CH(CH₃)-CH₂OH²⁷. Eb₇₆₀ 141°, Rdt 9% par rapport au bromure d'allyl-zinc.

Produits d'addition du bromure d'allyl-zinc à des structures β-éthyléniques

CH₂=CH-CH₂-CH₂-OH. Après un chauffage de 46 h du milieu réactionnel au reflux du THF on obtient le méthyl-3 hexène-5 ol-1: CH₂=CH-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-CH₂OH, (Rdt 4%, Eb₇₆₀ 160°) Analyse: Trouvé: C, 73.40, H, 12.19. C₇H₁₄O calc.: C, 73.52, H, 12.28%. Spectre IR: 3080, 985, 905 cm⁻¹ (CH₂=CH) 1640 cm⁻¹ (C=C), 3340 cm⁻¹ large (OH). Spectre RMN [CCl₄, δ(ppm)]: 0.87 (d, 3, CH₃), 1.15-2.20 (m, 5, CH₂-CH(CH₃)-CH₂), 3.05 (t, 2, CH₂-OH) 4.20 (s, 1, OH), 4.72-6.10 (m, 3, CH₂=CH-).

CH₂=CH-CH₂-CH₂-O-C₄H₉. Après un chauffage de 92 h du milieu réactionnel au reflux du THF, on obtient le butoxy-1 méthyl-3 hexène-5: CH₂=CH-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-CH₂-O-C₄H₉, (Rdt 7%, Eb₅₄ 110°). Analyse: Trouvé: C, 77.71, H, 12.70. C₁₁H₂₂O calc.: C, 77.53; H, 12.94%. Spectre IR 3075, 985, 905 cm⁻¹ (CH₂=CH-) 1640 cm⁻¹ (C=C), 1100 cm⁻¹ large (C-O-C). Spectre RMN: [CCl₄, δ(ppm)]:

0.75–1.07 (m, 6, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, CH_3-CH_2-) 1.12–2.30 (m, 9, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 3.17–3.52 (m, 4, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$), 4.67–6.07 (m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}-$).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Gaudemar et Ch. Prévost, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 239 (1954) 292.
- 2 C. Agami et Ch. Prévost, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 2596.
- 3 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1958) 1475.
- 4 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 974 et (1963) 1475.
- 5 L. Miginiac et B. Mauzè, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 2544.
- 6 R. Couffignal, M. Gaudemar et P. Perriot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 3909.
- 7 C. Michel et S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 2231.
- 8 A. I. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, Longmans, Green and Co, London, 1964, p. 324.
- 9 T. G. Roberts et P. C. Teague, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 6258.
- 10 Ch. Prévost, M. Andrac, F. Gaudemar, M. Gaudemar, B. Gross, L. Miginiac et Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 1385.
- 11 G. M. Robinson et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, (1923) 532.
- 12 A. T. Steward et C. R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 1098.
- 13 B. Mauzè, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 66; *Thèse de Doctorat ès-Sciences physiques*, Poitiers, 1972.
- 14 C. S. Marvel et P. K. Porter, *Organic Syntheses, Coll Vol. 1*, (1964) 377.
- 15 R. Tiollais, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1947) 708.
- 16 K. N. Campbell et B. K. Campbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948) 3868.
- 17 L. Miginiac et B. Mauzè, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3832.
- 18 C. Andree, *Berichte*, 35 (1902) 420.
- 19 F. Cortese, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51 (1929) 2266.
- 20 M. S. Kharasch et G. Buchi, *J. Org. Chem.*, 14 (1949) 89.
- 21 C. D. Hurd et H. T. Bollman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55 (1933) 699.
- 22 J. J. Eisch et A. M. Jacobs, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2145.
- 23 L. Miginiac, Ph. Miginiac et Ch. Prévost, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 3560.
- 24 B. Gross et Ch. Prévost, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 3610.
- 25 H. Felkin et Coll., *Tetrahedron Lett.*, (1966) 875.
- 26 J. J. Eisch et G. R. Husk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4194.
- 27 B. Mauzè, G. Courtois et L. Miginiac, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C*, 269 (1969) 1225.
- 28 L. Miginiac et B. Mauzè, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 462.
- 29 J. J. Eisch, *The Chemistry of Organometallic Compounds*, Mac Millan Company, New-York, 1967, p. 34.
- 30 H. Lehmkuhl et D. Reinehr, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) C25.
- 31 B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 2069.
- 32 B. Mauzè, C. Nivert et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) 69.
- 33 G. Courtois et L. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 3330.
- 34 G. E. Coates et K. Wade, *Organometallic Compounds*, Methuen, London, 1967, Vol. 1, p. 129–132.
- 35 Ph. Miginiac, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 266 (1968) 1614.
- 36 L. Miginiac, Ph. Miginiac et Ch. Prévost, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 2485.
- 37 C. Noller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51 (1929) 594.
- 38 L. Miginiac, *Ann. Chim.*, 6 (1961) 1071.
- 39 M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, 1 (1956) 161.
- 40 B. Mauzè, C. Nivert et L. Miginiac, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 271 (1970) 698.
- 41 C. Nivert et L. Miginiac, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 272 (1971) 1996.
- 42 P. Freon, E. Henry-Basch et Coll., *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 264 (1967) 527; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 4098; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 109 et références incluses.
- 43 M. Gaudemar, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 273 (1971) 1669.
- 44 W. G. Young, J. F. Lane et S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59 (1937) 2441.