

ORGANOMETALLIQUES (M = Mg, Zn, Al) DERIVANT DE BROMURES α -ALLENIQUES

I. PREPARATION DES ORGANOMETALLIQUES ET ETUDE DE LEUR REACTIVITE VIS A VIS DES DERIVES HALOGENES

J. PORNET, B. RANDRIANOELINA et L. MIGINIAC

Laboratoire de Synthèse Organique, Groupe de Recherches de Chimie Organique, Université de Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)

(Reçu le 15 février 1979)

Summary

The preparation of organo-magnesium, -zinc and -aluminium compounds from several primary α -allenic bromides, and their structures, stabilities and reactivities towards various halides are described. The organomagnesium compounds react readily with halides in the presence of Li_2CuCl_4 .

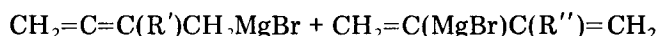
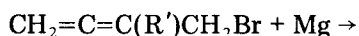
Résumé

La préparation d'organomagnésiens, -zinciques et -aluminiques dérivant de bromures primaires α -alléniques diversement substitués a été mise au point. L'étude de la structure, de la stabilité et de la réactivité de tels organométalliques vis à vis des dérivés halogénés, a été ensuite effectuée. Lorsqu'elle est réalisée en présence de Li_2CuCl_4 , l'action des magnésiens sur les dérivés halogénés donne de bons résultats.

Introduction

La préparation d'organométalliques à partir d'halogénures α -alléniques a été très peu étudiée; les quelques essais effectués portent essentiellement sur la préparation au sein de l'éther, des magnésiens dérivant de: $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ [1–3], $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$ [4] et $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Br}$ [4–6]. L'étude de la structure de ces magnésiens, réalisée par spectrographies RMN [1] et IR [1,4,7,8], semble indiquer la coexistence dans les solutions étudiées, d'une structure alléni-

que et d'une structure diénique conjuguée, avec prédominance de cette dernière:



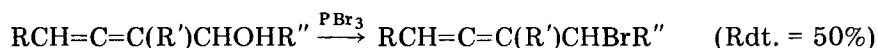
(R' = H, alkyle)

De plus, dans leur action sur un dérivé carbonylé, ces magnésiens conduisent généralement à un mélange de deux alcools correspondant à ces deux types de structure [3,5,6]. Notre étude a été effectuée à partir des quatre bromures α -alléniques: $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$ (I), $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$ (II), $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$ (III) et $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCHBrCH}_3$ (IV). Nous avons envisagé leur transformation en magnésiens, zinciques et aluminiques.

Nous avons ensuite étudié systématiquement la réactivité des magnésiens, zinciques et aluminiques dérivant de I, II et III. Nous traiterons dans cette première partie leur comportement vis à vis des dérivés halogénés.

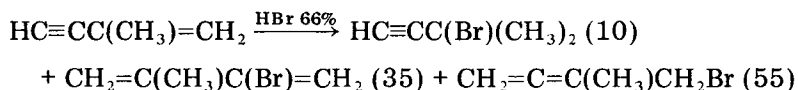
(1) Préparation des bromures α -alléniques.

Pour les halogénures I, III et IV, la préparation est réalisée selon [9] par action de PBr_3 sur les alcools correspondants:



Cette transformation peut être également effectuée selon ref. 10 à l'aide de $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{Br}_2$ (Rdt. 50%).

Pour l'halogénure II, la préparation est réalisée selon ref. 11 par addition de HBr sur le méthyl-2 butène-1 yne-3:



(Rdt. 30%)

Une distillation fractionnée de ce mélange permet d'obtenir le bromure II pratiquement pur.

Stabilité des bromures α -alléniques

Les bromures α -alléniques ainsi préparés sont isolés par distillation sous pression la plus réduite possible (0.1 à 0.05 mmHg) et les fractionnements ultérieurs éventuels sont effectués sous pression réduite de 15 mmHg; ces composés sont ensuite conservés à -10°C avant utilisation. Dans ces conditions, nous n'avons observé pour ces halogénures ni altération notable, ni l'isomérisation rapide signalée par [12].

(2) Préparation des organométalliques

(a) *Magnésiens.* En opérant à 5°C , au sein de l'éther anhydre et en présence de HgCl_2 , selon une technique semblable à celle décrite par [13] pour la prépara-

tion d'un magnésien allylique, l'attaque du magnésium en copeaux par les bromures I, II et III conduit aux magnésiens avec des rendements respectivement de 35, 65 et 40%; nous n'avons pas pu obtenir le magnésien dérivant du bromure IV. Nous avons pu améliorer le rendement des magnésiens dérivant de I et III en opérant selon réf. [14]: on réalise une introduction rapide de la solution de l'halogénure sur le magnésium, à reflux de l'éther (Rdt. 60%).

A noter qu'au sein du THF, les rendements en magnésiens sont encore plus faibles, vraisemblablement par suite d'une réaction de duplication du bromure α -allénique, plus importante dans ce solvant que dans l'éther.

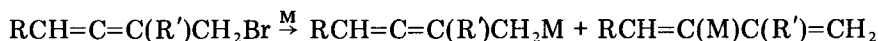
(b) *Zinciques*. Les bromures α -alléniques I, II et III attaquent aisément le zinc en poudre, au sein du THF, à 20°C, selon un mode opératoire analogue à celui décrit par réf. [15] pour la préparation d'un zincique allylique; les zinciques correspondants sont obtenus avec des rendements de 70 à 85%. Nous n'avons pas pu obtenir le zincique dérivant du bromure IV.

(c) *Aluminiques*. Au sein du THF, à 45–50°C (ou de l'éther à 35°C) et en présence de HgCl_2 , les bromures α -alléniques I, II et III attaquent aisément des tournures d'aluminium, selon un mode opératoire analogue à celui utilisé pour un aluminique allylique [15]; les aluminiques correspondants sont obtenus avec des rendements de 75 à 80%. Le bromure IV n'a pas pu être transformé en aluminique.

Remarque: Nous avons également essayé de préparer les lithiens correspondant à I, II et III, par coupure au lithium des éthers-oxydes $\text{RCH}=\text{C}=\text{C}(\text{R}')\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ selon la technique décrite par réf. 16 et 17 pour la préparation d'un lithien allylique. On observe une attaque du métal, mais aucun réactif organométallique défini n'a pu être caractérisé dans le milieu réactionnel.

(3) Structure des organométalliques

L'étude par spectrographie IR de la structure des zinciques et aluminiques ainsi préparés montre, comme dans le cas des magnésiens, l'apparition de bandes d'absorption à 1600, 990 et 895 cm^{-1} caractéristiques de la présence d'une structure éthylénique conjuguée, en plus des bandes alléniques à 1950 et 850 cm^{-1} . Tous ces organométalliques peuvent donc être considérés comme correspondant à un mélange d'une structure allénique et d'une structure diénique conjuguée, dont les proportions dépendent vraisemblablement de la nature de l'halogénure, de la nature du métal et de celle du solvant [6,7]:



(4) Stabilité des organométalliques

Les magnésiens, zinciques et aluminiques sont stables à température ambiante. Le chauffage des magnésiens, pendant 1 h à reflux de l'éther, ou celui des aluminiques, pendant 2 à 3 h à 45–50°C, ne semble pas amener une altération notable de ces réactifs. Par contre, le chauffage des zinciques pendant 1 h à 2 h à 50–60°C, provoque une évolution très marquée du réactif: lors d'une réaction ultérieure conduisant habituellement à de bons rendements (75–80%), il ne se forme plus que des traces du produit attendu sans qu'il soit possible de caractériser d'autres produits provenant d'une transformation du zincique.

TABLEAU 2

ACTION DU BROMURE D'ALLYLE SUR LES MAGNESIENS EN L'ABSENCE D'UN CATALYSEUR

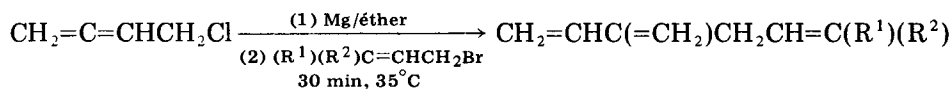
Bromure α -allénique	Métal	Réactif	Carbures		
			Rdt. global (%)	VIII ^a	IX ^a
I	Mg	$\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	12	5	95
II	Mg	$\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	5	20	80
III	Mg	$\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	10	10	90

^a VIII, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{R}')=\text{C}=\text{CHR}$; IX, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(=\text{CHR})\text{C}(\text{R}')=\text{CH}_2$.

ment réalisée de la manière suivante: après addition de l'halogénure à l'organo-métallique, le milieu réactionnel est chauffé pendant 1 h à 35°C au sein de l'éther ou pendant 1 h à 45°C au sein du THF; on laisse ensuite en contact pendant 16 h à température ambiante.

Dans ces conditions, nous n'avons observé aucune réaction entre le bromure d'allyle et les zinciques et aluminiques dérivant de I, II et III. Il en a été de même en chauffant le milieu réactionnel pendant 4–5 h à reflux du solvant.

Par contre, dans le cas des magnésiens, nous avons observé une réaction, mais avec de faibles rendements (Tableau 2). Nous constatons qu'il se forme toujours le carbure IX de manière largement prépondérante. Ces résultats sont à rapprocher de ceux signalés par réf. 2:



(Rdt. 25–35%)

(b) En présence de Li_2CuCl_4 [18]

Nos essais ont été effectués avec les bromures d'allyle, de crotyle, de benzyle et de butyle.

La réaction est généralement réalisée, à 0°C, par addition de l'organométallique à l'halogénure contenant le catalyseur, puis maintien de 1 h à 0°C et de 16 h

TABLEAU 3

ACTION DES DERIVES HALOGENES SUR LES MAGNESIENS, EN PRESENCE DE Li_2CuCl_4

Bromure α -allénique $\text{R}''\text{X}$	I			II			III		
	Rdt. (%)	VIII	IX	Rdt. (%)	VIII	IX	Rdt. (%)	VIII	IX
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	28	0	100	15	0	100	55	0	100
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$	37	0	100	25	0	100	53	0	100
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	60	0	100	35	0	100	85	0	100
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$	0	—	—	25	0	100	0	—	—

^a VIII, $\text{R}''\text{CH}_2\text{C}(\text{R}')=\text{C}=\text{CHR}$; IX, $\text{R}''\text{C}(=\text{CHR})\text{C}(\text{R}')=\text{CH}_2$.

TABLEAU 4
ACTION DU BROMURE D'ALLYL-ZINC SUR LES BROMURES α -ALLENIQUES

Bromure α -allénique	Carbures		
	Rdt. global (%)	VIII ^a	IX ^a
I	26	100	0
II	32	100	0
III	35	100	0

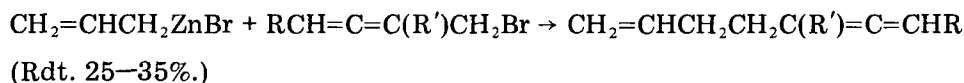
^a VIII, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{R}')=\text{C}=\text{CHR}$; IX, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(=\text{CHR})\text{C}(\text{R}')=\text{CH}_2$.

à température ambiante, selon un mode opératoire analogue à celui par réf. 19 et 20 pour la réaction entre un magnésien saturé et un dérivé allylique.

Dans ces nouvelles conditions, nous n'avons pas observé de réaction dans le cas des zinciques et des aluminiques. Par contre les magnésiens agissent aisément sur les dérivés halogénés (Tableau 3).

Nous constatons que la réaction a lieu dans tous les cas avec les bromures allyliques et benzyliques et dans un cas avec le bromure de butyle. La réaction est toujours univoque et il se forme uniquement le carbure de structure IX; enfin dans le cas du bromure de crotyle, on n'observe pas de carbure résultant d'une transposition allylique au niveau de l'halogénure.

Remarque: Nous avons observé, en série allylique simple, que les carbures de structure VIII pouvaient être obtenus de manière univoque en faisant agir à température ambiante le bromure d'allylzinc sur les bromures α -alléniques I, II ou III (Tableau 4):



Conclusion

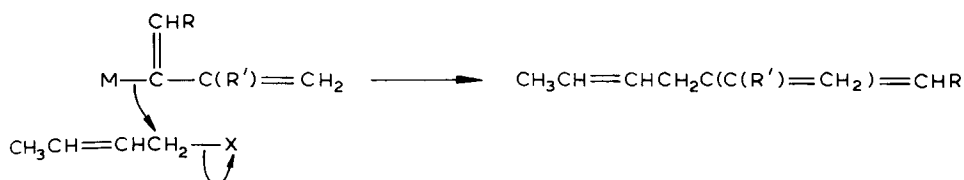
Les bromures primaires α -alléniques peuvent être aisément transformés en magnésiens, zinciques et aluminiques. Du point de vue structural, ces organométalliques correspondent à un mélange de deux structures, l'une allénique, l'autre diénique conjuguée.

La réaction de duplication du bromure α -allénique n'a pratiquement pas lieu lors de la préparation des zinciques et aluminiques; elle intervient de manière plus marquée dans le cas des magnésiens et conduit au mélange des trois carbures prévisibles.

Les dérivés halogénés à halogène mobile ne réagissent pratiquement pas avec ces organométalliques en l'absence d'un catalyseur; par contre, en présence du complexe Li_2CuCl_4 , les magnésiens réagissent facilement avec de tels dérivés halogénés, conduisant uniquement au carbure à structure diénique conjuguée.

Dans l'hypothèse d'une structure diénique majoritaire pour les magnésiens issus de bromures α -alléniques, on peut envisager pour le mécanisme réactionnel impliqué dans cette réaction, l'intervention d'un mécanisme $\text{S}_{\text{E}}2$ analogue à celui

envisagé lors des réactions des magnésiens issus d'halogénures α -éthyléniques [21]:



Partie expérimentale

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil 90 P3 Aerograph (détecteur à conductibilité thermique).

Les spectres IR ont été enregistrés sur les produits à l'état pur entre lames de chlorure de sodium avec un appareil Beckman 4240. Intensités des bandes: F: forte, m: moyenne, f: faible, tf: très faible.

Les spectres RMN ont été enregistrés en solution dans CCl_4 à 60 MHz sur un appareil Perkin-Elmer R24A. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence.

Tous les produits obtenus ont donné des résultats analytiques correspondant à la formule à $\pm 0.3\%$.

(1) Préparation des bromures α -alléniques

(a) Préparation de $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$ (I). Elle est réalisée selon réf. 9 à partir de l'alcool $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ lui-même obtenu selon réf. 22 et 23 par réduction du chloro-1 butyne-2 ol-4 (Rdt. 70%).

On ajoute goutte à goutte, à 10°C , 0.22 mol (60 g) de PBr_3 à 0.60 mol (42 g) de butadiène-2,3 ol-1. La phase organique est ensuite versée dans l'eau glacée. Après extraction à l'éther et séchage sur CaCl_2 , le bromure est piégé dans un récepteur refroidi à l'azote liquide sous pression réduite de 0.05 mmHg; il est ensuite redistillé sous pression réduite au bain d'eau: Rdt. 50%. Eb. $50^\circ\text{C}/72$ mmHg; n_D^{20} 1.5214 (Lit. [9]: Eb. $64-66^\circ\text{C}/181$ mmHg; n_D^{20} 1.5248). IR (cm^{-1}): 1945F, 850m ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$); 1205m (C-Br). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 3.70-4.10 (m, 2, CH_2); 4.70-5.00 (m, 2, $\text{CH}_2=$); 5.10-5.70 (m, 1, $\text{CH}=\text{}$).

(b) Préparation de $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$ (II). Elle est effectuée selon réf. [11] à partir de l'ényne $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ lui-même obtenu selon, [24] (Rdt. 65%).

A 0.9 mol (60 g) d'ényne, on ajoute lentement 100 cm^3 d'une solution aqueuse d'acide bromhydrique à 66% en maintenant la température à -5°C . L'agitation est poursuivie pendant 5 h à température ambiante. La phase organique est ensuite séchée sur CaCl_2 .

Les bromures obtenus et l'ényne non transformé sont piégés dans un récepteur refroidi par de l'azote liquide, sous pression réduite de 0.05 mmHg. Le mélange de bromures obtenu (Rdt. 30%) est fractionné sous pression réduite et l'ényne est piégé à nouveau pour être recyclé. La redistillation de la fraction: Eb. $33-36^\circ\text{C}/20$ mmHg; conduit au bromure II pur: Eb. $35-36^\circ\text{C}/20$ mmHg; n_D^{20} 1.5210 (Lit. [11]: Eb. $35-36^\circ\text{C}/121$ mmHg; n_D^{20} 1.5213. IR (cm^{-1}): 1955F,

850m ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1205m ($\text{C}-\text{Br}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.78 (t, 3, CH_3); 3.90 (t, 2, CH_2); 4.55–4.80 (m, 2, $\text{CH}_2=$).

(c) *Préparation de $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$ (III).* Elle est effectuée selon réf. 9 à partir de l'alcool $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ lui-même obtenu selon ref. 25, 26 (Rdt. 60%) à partir du dérivé tétrahydropyrannylé en 4 du pentyne-2 diol-1,4. On opère comme pour le bromure I, à partir de 0.22 mol (60 g) de PBr_3 et de 0.60 mol (50 g) de pentadiène-2,3 ol-1, Rdt. 50%. Eb. $49^\circ\text{C}/30\text{ mmHg}$ (Lit. [10]: Eb. $63\text{--}64^\circ\text{C}/110\text{ mmHg}$). IR (cm^{-1}): 1960F, 870m ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$); 1205m ($\text{C}-\text{Br}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.60–1.85 (m, 3, CH_3); 3.75–4.05 (m, 2, CH_2); 5.00–5.55 (m, 2, $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$).

(d) *Préparation de $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCHBrCH}_3$ (IV).* Elle est réalisée selon réf. 9 à partir de l'alcool $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCHOHCH}_3$ lui-même préparé selon réf. 25 à 29 à partir du dérivé tétrahydropyrannylé en 1 du pentyne-2 diol-1,4 (Rdt. 60%). On opère comme pour le bromure I à partir de 0.22 mol (60 g) de PBr_3 et de 0.6 mol (50 g) de pentadiène-3,4 ol-2, Rdt. 40%. Eb. $43^\circ\text{C}/30\text{ mmHg}$. IR (cm^{-1}): 1950F, 860m ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$); 1200m ($\text{C}-\text{Br}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.65–2.00 (m, 3, CH_3); 4.45–5.05 (m, 1, CH); 5.35–5.75 (m, 2, $\text{CH}_2=$); 5.75–6.30 (m, 1, $\text{CH}=\text{C}$).

Remarque: Les bromures α -alléniques obtenus sont suffisamment stables pour être distillés sous pression réduite à température voisine de 50°C et être chromatographiés sur une colonne analytique de longueur 1.50 m et de diamètre 0.63 cm, avec remplissage silicone (SE 30) (temp. four: 30°C ; temp. injecteur: 70°C); temp. détecteur: 70°C). Ils peuvent être conservés au moins deux semaines à -10°C .

(2) Préparation des organométalliques

Toutes ces préparations sont effectuées dans un appareillage préalablement séché par chauffage à la flamme, sous courant d'azote séché et purifié.

Magnésiens

(a) *Magnésien dérivant de $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$.* On opère selon un mode opératoire analogue à celui décrit par réf. 13 pour un magnésien allylique. La préparation est effectuée à 5°C à partir de 0.05 mol de bromure α -allénique fraîchement préparé, 0.1 at. g (2.5 g) de magnésium et 65 cm^3 d'éther anhydre. La réaction est amorcée en ajoutant, en présence de 0.1 g de HgCl_2 , 0.25 g de bromure pur au Mg recouvert de 5 cm^3 d'éther et en chauffant jusqu'à ce qu'un démarrage net se produise, puis la solution de l'halogénure dans l'éther est ajoutée lentement, en maintenant la température du milieu vers 5°C (durée: 2 h environ). Le rendement, déterminé par pesée du Mg restant, est de 65%.

(b) *Magnésiens dérivant de $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$ et $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$.* Dans ces deux cas, les rendements sont faibles (35–40%) en opérant comme ci-dessus; nous avons donc modifié le mode opératoire selon réf. 14: la réaction est amorcée par chauffage en présence de 0.1 g de HgCl_2 comme précédemment, puis elle est maintenue à 35°C en réalisant une introduction assez rapide de la solution de l'halogénure dans l'éther (durée: $\frac{1}{2}$ h). Rendement: 60%.

Zinciques

On opère selon un mode opératoire analogue à celui décrit par ref. 15 pour un

zincique allylique. La préparation est réalisée à 20°C à partir de 0.04 mol de bromure α -allénique fraîchement préparé, 0.1 at. g (6.5 g) de zinc en poudre (excès) et 60 cm³ de THF anhydre. La réaction est amorcée par léger chauffage et l'introduction dure 2 h environ. Le rendement, déterminé par pesée du zinc restant, est de 75 à 85%.

Aluminiques

On opère selon un mode opératoire analogue à celui décrit par réf. 15 pour un aluminique allylique. La préparation est effectuée à 45°C à partir de 0.033 mol de bromure α -allénique fraîchement préparé, 0.1 at. g (2.7 g) de tournures d'aluminium (excès) et 35 cm³ de THF anhydre. La réaction est amorcée par chauffage en présence de 0.1 g de HgCl₂ et terminée par chauffage (1 h à 45°C). Le rendement, déterminé par pesée de l'aluminium restant, est de 80%.

(3) Carbures de duplication

(a) à partir de l'action de $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$ sur Mg dans l'éther. La fraction de distillation: Eb. 35–45°C/65 mmHg comprend trois pics en CPG: 5/40/55; nous avons isolé et identifié les carbures correspondant respectivement aux 2ème et 3ème pics:

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{CH}=\text{CH}_2$: n_D^{20} 1.4965. IR (cm⁻¹): 3090m, 1640m, 1600F, 995F, 900F ($\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CH}_2$), 1960F, 850F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$). RMN (CCl₄, δ (ppm)): 2.70–3.15 (m, 2, CH₂); 4.50–5.50 (m, 7, CH₂=, CH₂=C=CH); 6.10–6.65 (m, 1, CH₂=CH).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$: n_D^{20} 1.4955. IR (cm⁻¹): 1960F, 845F ($\text{CH}_2=(\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH})$). RMN (CCl₄, δ (ppm)): 1.95–2.35 (m, 4, CH₂); 4.40–5.40 (m, 6, CH₂=C=CH).

(b) à partir de l'action de $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$ sur Mg dans l'éther. La fraction de distillation Eb. 46–55°C/18 mmHg correspond en CPG à trois pics: 15/45/40. Nous avons isolé et identifié les trois pics:

$\text{CH}_3(\text{C}=\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$: n_D^{20} 1.4899. (Lit. [11]: Eb. 57.5°C/13 mmHg; n_D^{23} 1.4920; d_4^{23} 0.812). IR (cm⁻¹): 3090F, 1625f, 1590F, 895F ($\text{C}=\text{CH}_2$ conj.). RMN (CCl₄, δ (ppm)): 1.90 (s, 6, CH₃); 4.80–5.40 (m, 8, CH₂=).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$: n_D^{20} 1.4940. IR (cm⁻¹): 3090m, 1625f, 1595F, 895F ($\text{CH}_2=\text{CC}=\text{CH}_2$); 1690F, 845F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$). RMN (CCl₄, δ (ppm)): 1.50–1.75 (m, 3, CH₃C=C=); 1.85 (s, 3, CH₃C=); 2.80–3.05 (m, 2, CH₂); 4.35–4.65 (m, 2, CH₂=C=); 4.80–5.25 (m, 4, CH₂=).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$: IR (cm⁻¹): 1960F, 845F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$). RMN (CCl₄, δ (ppm)): 1.60–1.80 (m, 6, CH₃); 1.85–2.15 (m, 4, CH₂); 4.35–4.70 (m, 4, CH₂=).

(c) à partir de l'action de $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$ sur Mg dans l'éther. La fraction de distillation: Eb. 73–78°C/65 mmHg correspond en CPG à 3 pics: 5/40/55; nous avons isolé et identifié les carbures correspondant respectivement aux 2ème et 3ème pics:

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{=CHCH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ (Z + E): n_D^{20} 1.4985. IR (cm⁻¹): 3085m, 1640m, 1595m, 985F, 900F ($\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CH}$); 1960F, 875m ($\text{CH}=\text{C}=(\text{CH}=\text{C}=\text{CH})$). RMN (CCl₄, δ (ppm)): 1.50–1.95 (m, 6, CH₃); 2.70–3.05 (m, 2, CH₂); 4.70–6.35 (m, 5, CH=C=CH, CH₂=, CCH=); 6.40–6.95 (m, 1, CH₂=CH).

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_3$: n_D^{20} 1.4979. IR (cm⁻¹): 1960F, 870F

(CH=C=CH). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.50–1.85 (m, 6, CH_3); 1.90–2.25 (m, 4, CH_2); 4.75–5.25 (m, 4, $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$).

(4) Action des organométalliques dérivant de bromures α -alléniques sur les dérivés halogénés en présence de Li_2CuCl_4

A 0.025 mol de dérivé halogéné dilué dans 25 cm^3 de THF anhydre on ajoute 5 cm^3 d'une solution de Li_2CuCl_4 dans le THF préparé selon ref. 18 (concentration 0.1 mol par litre de THF).

On introduit alors goutte à goutte, à 0°C, 0.025 mol de magnésien dérivant d'un halogénure α -allénique. L'addition dure 30 min environ, et la température du milieu réactionnel est maintenue encore 1 h à 0°C. Après maintien sous agitation de 16 h à température ambiante, le milieu réactionnel est traité par une solution glacée saturée en NH_4Cl dans le cas du magnésien, par une solution ammoniacale à 20% dans le cas du zincique et par l'eau glacée dans le cas de l'aluminique.

Après décantation, extraction par 3 $\times$ 50 cm^3 d'éther et séchage sur K_2CO_3 , les produits de la réaction sont isolés par distillation. Dans le cas de mélanges d'isomères, les produits ont été séparés par chromatographie préparative en phase gazeuse.

Produits obtenus

(a) A partir de $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$. $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CH}_2$: Eb 89°C/760 mmHg; n_D^{20} 1.4550. IR (cm^{-1}): 3085m, 1640m, 1595m, 990F, 905F et 890F ($\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 2.80–3.10 (m, 2, CH_2); 5.00–6.70 (m, 8, $\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$. Eb. 45°C/65 mmHg; n_D^{20} 1.4647. IR (cm^{-1}): 3085m, 1640m, 1595F, 990F, 905F et 890F ($\text{CH}_2=\text{CC}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.90 (s, 3, CH_3); 2.85–3.10 (m, 2, CH_2); 4.80–5.25 (m, 6, CH_2); 5.50–6.25 (m, 1, $\text{CH}=\text{}$).

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(=\text{CHCH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ (Z/E 15/85). Eb. 50–52°C/65 mmHg; n_D^{20} 1.4716. IR (cm^{-1}): 3085m, 1640m, 1605m, 990F, 905F, 890F ($\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CH}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): voir Tableau 5.

(b) A partir de $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$ (E'/Z' 70/30). $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CH}_2$ (E'). Produit isolé par CPG de la fraction de distillation: Eb. 43–47°C/60 mmHg (E'/Z' 75/25). n_D^{20} 1.4632. IR (cm^{-1}): 3085m, 1635f, 1595F, 990F, 895F ($\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CH}_2$); 965F ($\text{CH}=\text{CH E}'$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.50–1.85 (m, 3, CH_3); 2.70–3.00 (m, 2, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$); 4.80–5.60 (m, 6, $\text{CH}_2=\text{C}$, $\text{CH}=\text{CH}$); 6.10–6.65 (m, 1, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CH}_2$ (Z'). Produit isolé par CPG de la fraction de distillation: Eb. 43–47°C/60 mmHg. n_D^{20} 1.4652. IR (cm^{-1}): 3085m, 1635f, 1595F, 990F, 895F ($\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CH}_2$); 690m ($\text{CH}=\text{CH Z}'$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.50–1.75 (m, 3, CH_3); 2.75–3.00 (m, 2, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$); 4.80–5.70 (m, 6, $\text{CH}_2=\text{C}$, $\text{CH}=\text{CH}$); 6.00–6.60 (m, 1, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (E'). Produit isolé par CPG de la fraction de distillation: Eb. 46–55°C/18 mmHg (E'/Z' 80/20). n_D^{20} 1.4722. IR (cm^{-1}): 3090m, 1595F, 890F ($\text{CH}_2=\text{CC}=\text{CH}_2$); 965F ($\text{CH}=\text{CH E}'$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.45–1.75 (m, 3, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$); 1.90 (s, 3, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 2.80–3.10 (m, 2, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$); 4.80–5.20 (m, 4, $\text{CH}_2=\text{}$); 5.25–5.65 (m, 2, $\text{CH}=\text{CH}$).

TABLEAU 5

ETUDE RMN (CAMECA, 250 MHz) DES CARBURES OBTENUS A PARTIR DU MAGNESIEN
DERIVANT DE $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2\text{Br}$ (III) (J en Hz, δ en ppm)

	H_a	H_b	H_c	H_d	H_e	H_f
	5.62 (q) 1.68 (d) J 7.0	6.28 (dd) 4J_t 0 ^a	4.84— 5.28 (m) J_c 10.8 J_t 17.6	2.96— 3.06 (m)	5.68— 5.88 (m)	4.84— 5.28 (m)
	5.48 (q) 1.74 (d) J 7.0	6.70 (dd) 4J_c 0.9	4.84— 5.28 (m) J_c 11.0 J_t 17.6	2.88— 2.96 (m)	5.68— 5.88 (m)	4.84— 5.28 (m)
	5.52 (q) 1.70 (d) J 7.0	6.24 (dd) 4J_t 0	4.86 (d) 5.07 (d) J_c 10.8 J_t 17.5	2.86— 2.98 (m)	5.34—5.46 (m)	1.58— 1.68 (m)
	5.54 (q) J 7.0 1.67— 1.78 (m) 4J_t 0	6.24 (dd)	4.87 (d) 5.04 (d) J_c 10.8 J_t 17.5	2.94— 3.02 (m)	5.14—5.48 (m)	1.67— 1.78 (m)
	5.54 (q) J 7.0 1.67— 1.78 (m) 4J_c 0.8	6.68 (dd)	4.87 (d) 5.04 (d) J_c 11.0 J_t 17.4	2.80— 2.86 (m)	5.14—5.48 (m)	1.67— 1.78 (m)
	5.72 (q) 1.73 (d) J 7.0	6.29 (dd) 4J_t 0	4.83 (d) 4.98 (d) J_c 10.8 J_t 17.4	3.57 (s)	(C_6H_5) 6.98—7.21 (m)	
	5.34 (q) 1.73 (d) J 7.0	6.68 (dd) 4J_c 0.8	5.01 (d) 5.14 (d) J_c 11.0 J_t 17.5	3.46 (s)	(C_6H_5) 6.98—7.21 (m)	

^a 4J_c at 4J_t : couplage *cis* et *trans* longue distance entre protons des groupes a et b. Attribution des isomères *E* et *Z* faite par analogie avec les résultats de [30] et références incluses; $^4J_c = 0.8 \text{ Hz} \rightarrow Z$; $^4J_t = 0 \rightarrow E$.

$\text{CH}_3\text{CH}(E' \text{ ou } Z) \text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}=\text{CH}_2)(E' \text{ ou } Z) \text{CHCH}_3$. La fraction de distillation: Eb. $73-78^\circ\text{C}/65 \text{ mmHg}$ a la composition suivante: isomère E, E' : 60%, isomère E, Z' : 30%, et isomère Z, Z' : 10%.

Isomère E, E' : Produit isolé par CPG préparative; n_D^{20} 1.4782. IR (cm^{-1}): 3085m, 1640m, 1605m, 990m, 900–890F ($\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CH}$); 960F ($\text{CH}=\text{CH } E'$). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): voir Tableau 5.

Isomère E, Z' : Produit isolé par CPG préparative; n_D^{20} 1.4803. IR (cm^{-1}): 3085m, 1640m, 1605m, 990F, 900–890F ($\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CH}$); 665m ($\text{CH}=\text{CH } Z'$). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): voir Tableau 5.

Isomère Z, Z' : RMN (CCl_4 , δ (ppm)): voir Tableau 5.

(c) A partir de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2$. Eb. $40^\circ\text{C}/0.05 \text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.5395. IR (cm^{-1}): 3085m, 1630f, 1595F, 990F, 895F ($\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CH}_2$); 3030m, 1495m (C_6H_5). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 3.50 (s, 2, CH_2); 4.80–5.40 (m, 4, $\text{CH}_2=$); 6.15–6.70 (m, 1, $\text{CH}=\text{}$); 7.15 (s, 5, C_6H_5).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2$. Eb. $35^\circ\text{C}/0.05 \text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.5374. IR (cm^{-1}): 3085m, 1600F, 895F ($\text{CH}_2=\text{CC}=\text{CH}_2$); 3030m, 1495m (C_6H_5). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 1.90 (s, 3, CH_3); 3.55 (s, 2, CH_2); 4.75–5.30 (m, 4, $\text{CH}_2=$); 7.15 (s, 5, C_6H_5).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3$. Eb. $43^\circ\text{C}/0.05 \text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.5462. IR (cm^{-1}): 3085m, 1640m, 1605F, 990F, 895F ($\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CH}$); 3030m, 1495m (C_6H_5). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): voir Tableau 5.

(d) A partir du bromure de butyle. $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$. Eb. $75^\circ\text{C}/65 \text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.4515; IR (cm^{-1}): 3085m, 1600F, 890F ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.75–1.70 (m, 7, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2$); 1.90 (s, 3, CH_3); 2.05–2.50 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$); 4.85–5.25 (m, 4, $\text{CH}_2=$).

(5) Action des bromures α -alléniques sur le bromure d'allyl-zinc. Mode opératoire général. A 0.1 mol d'organozincique préparé selon réf. 15, on ajoute goutte à goutte 0.025 mol de bromure α -allénique dilué dans 20 cm^3 de THF anhydre. L'addition se fait en 5 min environ et on n'observe pas d'élévation de la température du milieu réactionnel.

Après agitation de 16 h à température ambiante, le milieu réactionnel est traité par une solution ammoniacale à 20%, glacée. Après extraction à l'éther, la phase organique est séchée sur K_2CO_3 ; les produits de la réaction sont isolés par distillation sous pression réduite.

Produits obtenus.

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$. Eb. $32^\circ\text{C}/66 \text{ mmHg}$. IR (cm^{-1}): 3080m, 1640m, 990F, 910F ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1950F, 845F ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 1.90–2.30 (m, 4, CH_2); 4.35–4.75 (m, 2, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$); 4.80–6.15 (m, 4, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}=\text{C}=\text{C}$).

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}=\text{CH}_2$. Eb. $32^\circ\text{C}/34 \text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.4574. IR (cm^{-1}): 3080m, 1640m, 995F, 910F ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1960F, 850F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$). RMN (δ (ppm)): 1.65 (t, 4, CH_3); 1.85–2.40 (m, 4, CH_2); 4.35–4.70 (m, 2, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$); 4.75–5.20 (m, 2, $\text{CH}_2=$); 5.45–6.20 (m, 1, $\text{CH}=\text{}$).

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_3$. Eb. $45^\circ\text{C}/55 \text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.4629. IR (cm^{-1}): 3080m, 1640m, 990F, 910F ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1960F, 865m ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$). RMN (δ (ppm)): 1.50–1.85 (m, 3, CH_3); 1.90–2.45 (m, 4, CH_2); 4.75–5.35 (m, 4, $\text{CH}_2=$, $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$); 5.40–6.20 (m, 1, $\text{CH}=\text{}$).

Bibliographie

- 1 C.A. Aufdermarsh Jr, *J. Org. Chem.*, **29** (1964) 1994.
- 2 R.S.H. Liu et G.S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89** (1967) 4936.
- 3 K. Kondo, S. Dobashi et M. Matsumoto, *Chemistry Lett.*, (1976) 1077.
- 4 Y. Pasternak, Thèse d'Etat, Université d'Aix-Marseille, 1964.
- 5 S. Combrisson, E. Michel et C. Troyanowsky, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **267** (1968) 326.
- 6 E. Michel et C. Troyanowsky, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, **267** (1968) 408.
- 7 E. Michel, J. Raffi et C. Troyanowsky, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **272** (1971) 1643.
- 8 E. Michel et C. Troyanowsky, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 5157.
- 9 W.H. Carothers et G.J. Berchet, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933) 2807.
- 10 D.K. Black, S.R. Landor, A.N. Patel et P.F. Whiter, *J. Chem. Soc. C*, (1967) 2260.
- 11 J.C. Traynard, *Bull. Soc. Chim.*, Fr. (1962) 19, Thèse d'Etat, Université de Marseille, 1961.
- 12 N. Lumbroso-Bader, E. Michel et C. Troyanowsky, *Bull. Soc. Chim.*, Fr. (1967) 189.
- 13 W.G. Young, J.F. Lane, A. Loshokoff et S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59** (1937) 2441.
- 14 Y. Pasternak et J.C. Traynard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 356.
- 15 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 1475.
- 16 J.J. Eisch et A.M. Jacobs, *J. Org. Chem.*, **28** (1963) 2145.
- 17 Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 4156.
- 18 M. Tamura et J. Kochi, *Synthesis*, (1971) 303.
- 19 G. Fouquet et M. Schlosser, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **13** (1974) 82.
- 20 M. Schlosser, J. Hartman et V. David, *Helv. Chim. Acta*, **57** (1974) 1567.
- 21 G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, **69** (1974) 1—44 et réf. incluses.
- 22 W.J. Bailey et E. Fujiwara, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77** (1955) 165.
- 23 W.J. Bailey et C.R. Pfeifer, *J. Org. Chem.*, **20** (1955) 1337.
- 24 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971, p. 136.
- 25 J.S. Cowie, P.D. Landor et S.R. Landor, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1973) 720.
- 26 P.D. Landor, S.R. Landor et E.S. Pepper, *J. Chem. Soc. C*, (1967) 185.
- 27 M. Bertrand, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **255** (1962) 1305.
- 28 R. Gelin, S. Gelin et M. Albrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 4146.
- 29 R. Gelin, S. Gelin et M. Albrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 720.
- 30 J.P. Dorie, M.L. Martin, S. Odier et F. Tonnard, *Org. Magn. Resonance*, **5** (1973) 265.