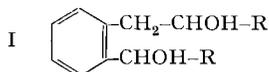


268. Etude de l'action du chlorure de benzylmagnésium sur quelques aldéhydes α, β non saturés

par R. Miravalles et A. Jacot Guillarmod

(30 VIII 66)

On sait [1] [2] que le chlorure de benzylmagnésium réagit de façon anormale avec de nombreux composés organiques. L'exemple classique toujours cité est celui du formaldéhyde, lequel conduit exclusivement à l'alcool *o*-toluylque au lieu du benzylcarbinol. Avec les aldéhydes saturés à condensation en carbone plus élevée, on aboutit en partie à l'alcool secondaire attendu. Toutefois, la réaction anormale se manifeste par la formation simultanée d'un diol I à partir de l'aldéhyde OCH-R.



Cette différence de réactivité observée entre les aldéhydes est liée au fait que le caractère de la fonction carbonyle est modifié par la présence de groupes donneurs d'électrons; il est d'ailleurs significatif qu'une cétone ne donne pas lieu à la réaction anormale.

La réaction entre aldéhydes α, β non saturés et chlorure de benzylmagnésium a été peu étudiée. JACOT-GUILLARMOD [2] relève que l'éthyl-2-hexène-2-al donne principalement l'alcool secondaire, ainsi qu'une petite proportion de l'éther symétrique correspondant; la production d'un diol n'a pas été observée.

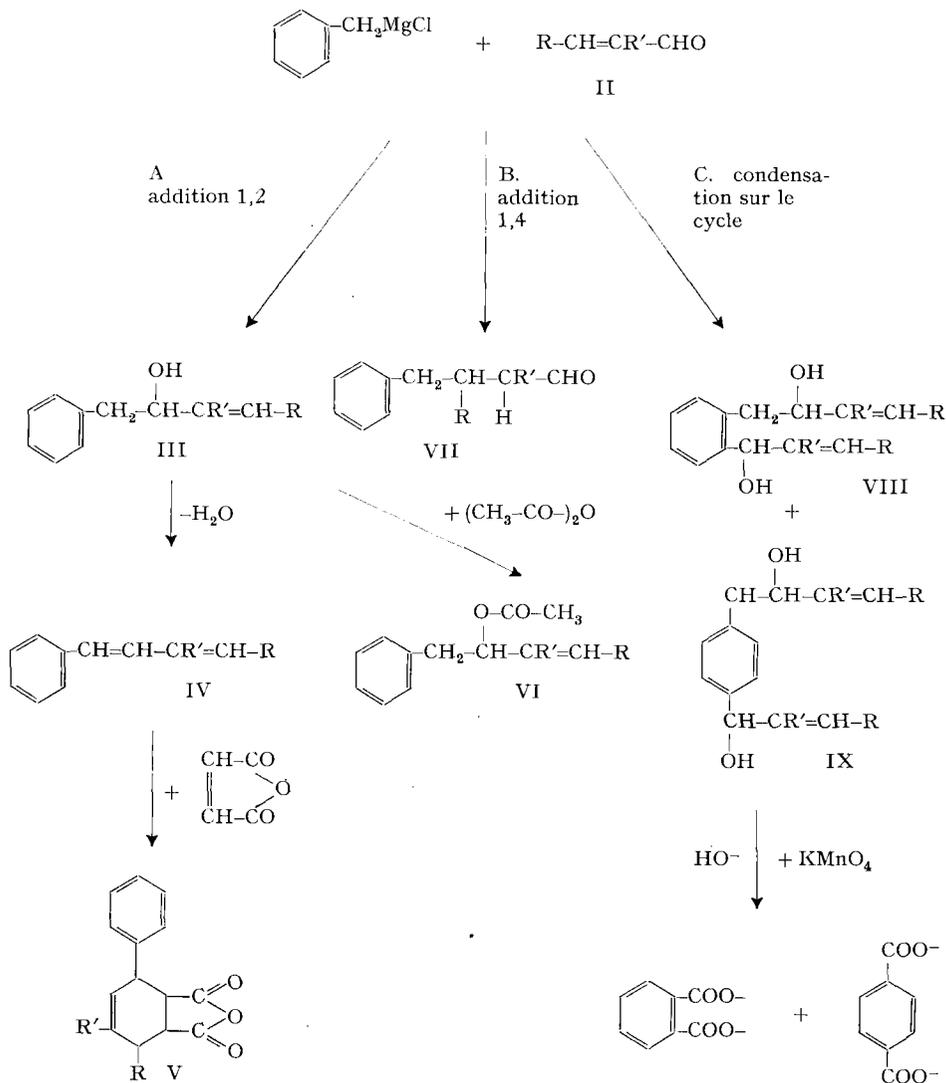
Nous avons approfondi cette étude en examinant systématiquement le comportement des divers aldéhydes α, β non saturés II énumérés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Aldéhydes α, β non saturés II étudiés R-CH=CR'-CHO

	R	R'	
a	CH ₃	H	crotonal
b	CH ₃	CH ₃	méthyl-2-crotonal (ald. tiglique)
c	CH ₃	C ₆ H ₅	phényl-2-crotonal
d	C ₂ H ₅	CH ₃	méthyl-2-pentène-2-al
e	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	éthyl-2-hexène-2-al
f	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	<i>i</i> -propyl-2-méthyl-5-hexène-2-al
g	C ₆ H ₅	H	cinnamaldéhyde
h	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	phényl-2-cinnamaldéhyde

L'instabilité des produits de la réaction des systèmes carbonylés α, β non saturés avec les organomagnésiens est bien connue [3]; les séparations par distillation entraînent la déshydratation des carbinols et une résinification. STEVENS [4], dans son travail consacré au crotonal, a déterminé les produits de l'addition 1,4 par précipitation de semicarbazones, et les carbinols, par précipitation de phthalates. Plus récemment,

ALEXANDER & CORAOR [5] ont établi par oximation le taux de l'addition 1,4. Ces chercheurs ont aussi expérimenté les réactifs de GIRARD et constaté que ceux-ci ne réagissaient pas quantitativement.



Pour déceler et doser les produits formés, nous avons combiné la distillation ou la cristallisation avec les dosages de divers groupements fonctionnels: oximation pour la fonction carbonyle, détermination de l'hydrogène actif pour les alcools, microhydrogénation catalytique ou bromation pour les doubles liaisons. Par ailleurs, nous avons aussi employé les critères qualitatifs de la spectrophotométrie infrarouge. Enfin, en vue de caractériser la réaction anormale (condensation de l'aldéhyde sur le cycle du premier produit de la réaction, en position *ortho* ou en position *para*), nous avons

oxydé (KMnO_4) les fractions lourdes de distillation ainsi que les résidus, et nous avons analysé les acides benzèncarboxyliques formés.

Le Tableau 2 permet de comparer les taux des additions 1,2 et 1,4.

Tableau 2. *Taux observés pour les additions 1,2 (III et IV) et 1,4 (VII) et la formation de produits lourds*

Aldéhyde II	% additions ^{a)}		% produits lourds ^{b)}
	1,2	1,4	
a	12,7	10,0	45,0
b	87,0	7,0	4,4
c	87,0	3,0	8,4
d	47,5	7,3	3,5
e	74,0	6,0	3,7
f	42,0	traces	3,9
g	16,0	—	60,4
h	8,0	—	—

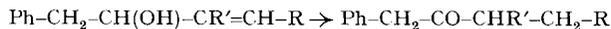
a) % en moles par rapport à l'aldéhyde de départ.

b) % en poids des produits bruts de la réaction.

L'instabilité des alcools secondaires formés exige l'emploi d'une température de travail aussi basse que possible, lors de l'hydrolyse des produits de réaction. Nous avons employé pour cette opération une solution d'acide sulfurique à 10%, tout en maintenant en général la température du milieu en dessous de 0°.

Le taux de l'addition 1,4, dans les conditions de nos essais, est maximum avec le crotonal, et il diminue en raison directe de la complexité croissante de la molécule d'aldéhyde α, β non saturé. Ces résultats correspondent à ceux qui ont été obtenus par MUNCH-PETERSEN [6] pour les esters d'acides α, β non saturés.

Les aldéhydes VII (résultant de l'addition 1,4) n'ont pu être séparés des carbinols III (addition 1,2) par distillation, leur points d'ébullition étant par trop voisins. Le taux d'addition 1,4 a donc été déterminé par oximation. Mentionnons que la fonction carbonyle titrée correspond bien à celle d'un aldéhyde saturé (absorption $\text{C}=\text{O}$ à 1700–1720 cm^{-1}); elle ne provient pas d'une isomérisation de l'alcool III en une cétone [7]:



L'oxydation permanganique alcaline des fractions lourdes ou des résidus de distillation nous a fourni un mélange d'acides benzèncarboxyliques; la résolution selon GILMAN [8] associée à la spectroscopie IR. a permis d'identifier les acides benzoïque,

Tableau 3. *Acides obtenus par oxydation des fractions lourdes ou des résidus de distillation*

Aldéhyde de départ	% en moles dans la somme des acides purs isolés		
	acide benzoïque	acide phtalique	acide téréphtalique
IIa	89,5	9,0	1,5
IIb	100	—	traces
IIc	83,5	3,5	12,5
IId	64,0	29,0	7,0
IIe	100	—	—
IIg	100	—	—

phtalique et téréphtalique (Tableau 3), seuls composants isolés de ces mélanges. Ces résultats tendent à démontrer la formation des diols VIII et IX, produits d'une réaction anormale semblable à celle qui a été observée avec les aldéhydes aliphatiques et le benzaldéhyde.

Partie expérimentale

1. *Dosage des groupes fonctionnels.* – 1.1. *Magnésien*: selon GILMAN et coll. [9].

1.2. *Carbonyle*: par oximation.

1.3. *Hydrogène actif*: par la méthode de ZEREWITINOV.

1.4. *Doubles liaisons*: microhydrogénation catalytique (catalyseur Pd sur charbon) ou indice de brome.

1.5. *Analyses élémentaires*: elles ont été effectuées par le D^r K. EDER (Ecole de chimie, Université de Genève).

2. *Spectres I.R.*: ils ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 521 par les soins de M^{me} C. R. ZANESCO.

3. *Aldéhydes de départ.* – Les crotonal (IIa), méthyl-2-crotonal (IIb) et cinnamaldéhyde (IIg) étaient des produits du commerce resp. LONZA, KODAK et FLUKA. Les autres aldéhydes utilisés ont été préparés par aldolisation suivie de crotonisation.

Le phényl-2-crotonal (IIc) a été préparé à partir de l'aldéhyde phénylacétique et de l'acétaldéhyde en présence d'acétate de sodium [10].

Le méthyl-2-pentène-2-al (II d), l'éthyl-2-hexène-2-al (IIe) et l'isopropyl-2-méthyl-5-hexène-2-al (II f) ont été préparés par autocondensation des aldéhydes resp. propionique, butyrique et isovalérique en présence d'une solution aqueuse de NaOH et de Na₃PO₄·12H₂O [11].

Le phényl-2-cinnamaldéhyde (II h) a été obtenu par traitement d'un mélange équimoléculaire de benzaldéhyde et de phényl-acétaldéhyde par une solution méthanolique de méthylate de sodium à 5% ajoutée à 15–20° [12].

4. *Chlorure de benzylmagnésium.* Les quantités des réactifs utilisées figurent dans le tableau 4.

5. *Réaction des aldéhydes α, β non saturés avec le chlorure de benzylmagnésium* (pour les conditions de travail, voir le tableau 4). L'addition de la solution étherée d'aldéhyde au magnésien a été effectuée sous agitation, en général à des températures inférieures à 0°. L'opération est suivie d'une agitation avec augmentation progressive de la température. L'hydrolyse et la dissolution des sels basiques de magnésium (par H₂SO₄ à 10%) sont réalisées à température ordinaire ou plus basse.

Après séparation, on neutralise la couche étherée au moyen d'une solution saturée de NaHCO₃, puis on sèche sur Na₂SO₄. On évapore l'éther sous pression réduite et l'on distille rapidement le résidu dans un appareil sans colonne, sous vide (< 1 Torr). On obtient ainsi une série de coupes à intervalles d'ébullition restreints (20° à 40°), tout en évitant de surchauffer les produits lourds. On fractionne ensuite chaque coupe, plusieurs fois le cas échéant.

5.1. *Crotonal (IIa).* – 5.1.1. On obtient 13 g (5,3%) de benzylpropénylcarbinol (IIIa), Eb. 120,5°/9 Torr; $d_4^{20} = 0,9817$; $n_D^{20} = 1,5277$; RM. calc. 50,45; tr. 50,86.

On isole, en outre, 6,3 g (2,6%) de méthyl-3-phényl-4-butanal (C₁₁H₁₄O) (VIIa), Eb. 116°/10 Torr; $d_4^{20} = 0,9734$; $n_D^{20} = 1,5105$; RM. calc. 49,40; tr. 49,82; P.M. calc. 162,2; tr. (oximation) 170. Nous avons préparé à partir de cet aldéhyde le dérivé du dimédon, F. 108–109° (méthano l'eau), la dinitro-2,4-phénylhydrazone de F. 122–123° (éthanol), et la semicarbazone F. 129,5–130° (éthanol-eau), qui a été analysée.

C₁₂H₁₇ON₃ (219) Calc. C 65,72 H 7,81 N 19,16% Tr. C 66,22 H 7,23 N 18,84%

On obtient un produit de queue lourd, très visqueux, jaune, distillant au-dessus de 166°/0,1 Torr sans palier de température.

5.1.2. *Oxydation du produit lourd.* A 10 g de produit, dispersés sous agitation dans 1 l NaOH 2N à 80°, on ajoute par portions de 10 g env. tous les 30 min., 100 g de KMnO₄ en poudre. L'addition terminée, on maintient l'agitation à 80° pendant 10 h. On détruit l'excès de KMnO₄ avec un peu d'alcool, on filtre, amène à pH env. 1 avec H₂SO₄ conc. et l'on filtre dans un creuset de

Tableau 4. Réaction entre chlorure de benzyl-magnésium et aldéhydes α , β -éthyléniques: conditions de travail

Aldéhyde	IIa	IIb	IIc	IId	IIe	IIf	IIg	IIh
Magnésium g	36,48	11,13	11,0	36,48	36,48	4,6	12,2	4,0
Magnésium atome-g éther ml	1,5 0	0,46 0	0,45 30	1,5 50	1,5 100	0,19 25	0,5 0	0,17 30
$C_8H_5CH_2Cl$ g	189,87	40,0	57,6	189,87	189,87	23,7	63,3	21,0
$C_6H_5CH_2Cl$ moles éther ml	1,5 600	0,32 200	0,45 150	1,5 550	1,5 500	0,19 50	0,5 200	0,17 66
Durée de l'addition	6 $\frac{1}{2}$ h	3 h	3 $\frac{1}{2}$ h	8 h	7 h	2 h	3 h	2 h
Chauffage à reflux	$\frac{1}{2}$ h	1 h	$\frac{1}{2}$ h	1 $\frac{1}{2}$ h	1 h	1 h	1 $\frac{1}{2}$ h	1 $\frac{1}{2}$ h
Dosage du magnésien rendement %	—	76	75	100	100	—	—	—
Aldéhyde g	105,12	22,24	55,2	147,12	189,3	29,0	66,0	43,0
Aldéhyde moles éther ml	1,5 350	0,26 200	0,38 180	1,5 170	1,5 222	0,19 75	0,5 200	0,2 200
Durée de l'addition température °C	3 $\frac{1}{4}$ h -4°	1 h -6°	$\frac{1}{4}$ h 5-30°	3 h -5°	3 $\frac{1}{2}$ h -5°	1 h 0-8°	1 $\frac{1}{4}$ h -3°	7 $\frac{1}{2}$ h 37°
Durée de l'agitation température °C	11 $\frac{1}{4}$ h ≤14°	1 h ≤15°	1 $\frac{1}{2}$ h 37°	8 $\frac{1}{2}$ h ≤12°	8 $\frac{1}{2}$ h ≤17°	2 $\frac{1}{2}$ h 37°	1 h 15°	— —
Hydrolyse: eau froide ml	200	18	18	54	54	10	18	10
H_2SO_4 à 10% ml durée température °C	1000 4 h -5°	138 $\frac{1}{2}$ h -3°	212 $\frac{1}{2}$ h ≤17°	1000 5 $\frac{1}{2}$ h -10°	1000 6 $\frac{1}{2}$ h -5°	92 $\frac{1}{2}$ h 0°	230 2 h 0°	81 $\frac{1}{4}$ h 25-30°

GOOCH. Le précipité est lavé avec quelques ml de CHCl_3 . La partie insoluble (32 mg) est sublimée: acide téréphtalique (spectre IR. identique à celui d'un échantillon témoin).

La solution aqueuse est extraite à l'éther. Après évaporation on lave le résidu avec du CHCl_3 . La partie insoluble (183 mg) est formée d'acide phtalique (spectre IR. identique à celui d'un échantillon témoin).

Les solutions chloroformiques évaporées ont fourni de l'acide benzoïque (1,325 g après recristallisation dans l'eau), F. 122–123° (caractérisé également par spectrophotométrie IR.).

5.2. *Méthyl-2-crotonal (aldéhyde tiglique) (IIb)*. – 5.2.1. Après plusieurs distillations, on obtient 6,9 g (20%) de benzyl-(butène-2-yl-2)-carbinol (IIIb), Eb. 128°/9 Torr; $d_4^{20} = 0,980$; $n_D^{20} = 1,5326$; RM. calc. 55,07; tr. 55,80.

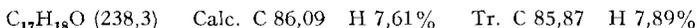


La présence de l'aldéhyde saturé VIIb provenant de l'addition 1,4, est mise en évidence par spectrophotométrie IR. et par dosage de la fonction carbonyle dans les fractions intermédiaires des distillations.

Par refroidissement à -20° des distillats, on obtient 3 g de dibenzyle, F. et F. du mélange 52° (éthanol).

5.2.2. On obtient aussi un produit lourd (2,4 g) Eb. 105–135°/0,1 Torr. L'oxydation de 0,9 g de ce produit selon 5.1.2. donne, en plus de l'acide benzoïque, une trace d'acide téréphtalique, caractérisé par spectrophotométrie IR.

5.3. *Phényl-2-crotonal (IIc)*. Le fractionnement donne 74,4 g (83%) de benzyl-(phényl-1-propényl)-carbinol (IIIc), Eb. 130–138°/0,3 Torr, qui cristallise à température ambiante; après recristallisation dans l'éther de pétrole F. 65–66°.



La présence de l'aldéhyde saturé VIIc provenant de l'addition 1,4, est mise en évidence par dosage des groupements fonctionnels, et son taux, estimé à 2,6 g (3%). L'absorption d'hydrogène (microhydrogénation), trop élevée par rapport à la quantité de carbinol (ZEREWITINOV), indique la présence du diène IVc provenant de la deshydratation d'une partie du carbinol. Ces dosages sont effectués dans le liquide visqueux qui imprègne les cristaux du carbinol formés après 24 h à 0°.

Les produits lourds (8,4% du produit brut) ont été altérés par le chauffage (résinification); ils n'ont pas été étudiés.

5.4. *Méthyl-2-pentène-2-al (IIId)*. – 5.4.1. On récupère 34 g (23%) d'aldéhyde de départ et obtient 6,2 g (3,8%) d'alcool benzylique, formé par oxydation d'une partie de l'organomagnésien, et 2,2 g de benzyl-(pentène-2-yl-2)-carbinol ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$) (IIIId), Eb. 144°/11 Torr; $d_4^{22} = 0,9770$; $n_D^{22} = 1,5211$; RM. calc. 59,69; tr. 59,3; P. M. calc. 190,27; tr. (ZEREWITINOV) 189.

Les taux des additions 1,2 et 1,4 sont calculés sur la base des dosages des groupements fonctionnels dans l'ensemble des distillats, voir tableau 2.

Avec une des fractions contenant de l'aldéhyde saturé IIId, on prépare une semicarbazone F. 126–128° (éthanol-eau).

Obtenu 8,4 g de produits lourds Eb. 150–178°/0,5 Torr. L'oxydation de 2 g donne 160 mg d'acide téréphtalique (identifié par spectrophotométrie IR.), 40 mg d'acide phtalique (identifié par la formation de fluorescéine et par spectrophotométrie IR.) et 0,667 g d'acide benzoïque (F. et F. du mélange 122°).

5.4.2. *Déshydratation de IIIId*. 10 g d'une fraction contenant env. 90% de carbinol sont chauffés 1 h à 155°/20 Torr en présence de 1 g de KHSO_4 , puis distillés lentement. On obtient 8,1 g passant à 137–139°/20 Torr: phényl-1-méthyl-3-hexadiène-1,3 (IVd), identifié comme suit.

5.4.3. *Synthèse diénique à partir de IVd*. Dans un tube à essais on mélange 1,9 g (1,1 mmoles) de IVd avec 1,0 g (1,1 mmoles) d'anhydride maléique. La température du mélange monte spontanément à 85°, puis on chauffe 30 min. à 100°. Après 48 h de repos le mélange est repris à l'éther; produit brut insoluble 1,4 g. Après recristallisation dans l'anhydride acétique, on obtient 0,6 g d'anhydride éthyl-3-méthyl-4-phényl-6-tetrahydro-1,2,3,6-phtalique (Vd) F. 162–163°.



5.5. *Ethyl-2-hexène-2-al (IIe)*. – 5.5.1. On distille sans colonne à 0,5 Torr la moitié (160 g) du produit brut.

Fractions	1	2	3	4	5	résidu
pds. g	12,1	4,5	53,5	77,3	5,4	6,0
Eb./0,5 Torr	90°	90–110°	110–130°	130–132°	132–143°	—

Le dosage des différents groupements fonctionnels nous donne: aldéhyde de départ IIc, 11,4%; aldéhyde saturé VIIc (addition 1,4) 6%; carbinol IIIe¹⁾ (addition 1,2) 74%. Les fractions les plus importantes, 3 et 4, contiennent resp. env. 10% et 5% d'aldéhyde saturé.

5.5.2. *Oxydation du résidu*. Oxydés comme sous 5.1.2., 2 g de résidu ont fourni 28 mg d'acide téréphtalique, 115 mg d'acide phtalique et 193 mg d'acide benzoïque.

5.5.3. L'autre moitié du produit brut, acétylée selon SPÄTH [13], fourni 145 g d'un produit distillant (sans colonne) entre 125–143°/0,5 Torr. P.M. calc. pour l'O-acétyl-carbinol VIe¹⁾ 260,36; tr. par saponification 263.

5.6. *Isopropyl-2-méthyl-5-hexène-2-al (II f)*. – 5.6.1. Après plusieurs rectifications et refroidissements à –20°, on récupère 8,7 g (30%) d'aldéhyde de départ II f, Eb. 70–75°/10 Torr, et obtient 5,6 g (33%) de dibenzyle et une série de fractions contenant du benzyl-(diméthyl-2,6-heptène-3-yl-3)-carbinol (III f), dont les plus riches en III f sont:

	g	Eb./10 Torr	d_4^{20}	n_D^{20}	RM. tr. *)	III f %
1	2,9	163–165°	0,9311	1,5095	79,10	74
2	4,1	165–166°	0,9315	1,5087	79,09	83
3	2,8	166–170°	0,9363	1,5078	78,44	91

*) RM. calc. 78,16.

Le dosage du carbinol dans l'ensemble des fractions permet de totaliser 19,5 g (42%) de carbinol. L'addition 1,4 est mise en évidence par la présence d'une bande d'absorption 1700–1720 cm⁻¹ (–CH₂–CHO) dans le spectre IR. de la fraction 3.

5.6.2. On obtient en outre 1,5 g de résidu. L'oxydation de 0,9 g de ce résidu comme sous 5.1.2. donne, en plus de l'acide benzoïque (F. et F. du mélange 121–122°), une trace d'un acide de F. 110–160°, insoluble dans le CHCl₃, non étudié.

5.6.3. *Déshydratation du carbinol III f*. On chauffe 1 h à reflux sous 10 Torr, 7 g d'une fraction contenant 80% env. de carbinol III f, en présence de 0,5 g de NaHSO₄, puis distille lentement dans les mêmes conditions. Produit principal: 4,1 g phényl-1-*i*-propyl-3-méthyl-6-heptadiène-1,3 (IV f), Eb. 153°/10 Torr, identifié comme suit.

5.6.4. *Synthèse diénique à partir de IV f*. Traité comme décrit sous 5.4.3., IV f donne l'anhydride isobutyl-3-isopropyl-4-phényl-6-tetrahydro-1,2,3,6-phtalique (V f), F. 140–141° (anhydride acétique).
C₂₁H₂₆O₃ (326) Calc. C 77,3 H 8,0% Tr. C 77,15 H 8,24%

5.7. *Cinnamaldéhyde (II g)*. – 5.7.1. La distillation sous 1 Torr de 43 g de produit brut permet de récupérer 8,4 g (12,7%) d'aldéhyde de départ et d'obtenir 1,2 g (2,6%) de dibenzyle et 5,8 g (5,6%) de diphenyl-1,4-butadiène-1,3 (IV g) (après sublimation, F. et F. du mélange 151–152°), le reste étant du diphenyl-1,4-butadiène-1,3 contaminé par des produits de polymérisation.

5.7.2. *L'oxydation du produit brut* (2 g) comme sous 5.1.2. n'a fourni que de l'acide benzoïque (après sublimation, F. et F. du mélange 122–123°).

5.7.3. *Acétylation du produit brut*. Dans 64 g de produit brut on fait barboter à travers une plaque en verre fritté un courant de cétène pendant 1 h 30 min. Dès le début la chaleur dégagée fait monter la température à 32°. Le mélange réactionnel a été chauffé tout d'abord sous 10 Torr pour éliminer l'acide acétique et l'anhydride acétique, puis sous < 1 Torr; dans cette dernière

¹⁾ Décrit par JACOT-GUILLARMOUD [2].

opération on chauffe tout d'abord au bain-marie pour distiller les produits à Eb. relativement bas (cinnamaldéhyde et dibenzyle) puis au bain de graphite. Ces distillations ont fourni 7,1 g (15,6%) de dibenzyle et 10,4 g (10,1%) de diphenyl-1,4-butadiène-1,3 (IVg), lesquels cristallisent en partie pendant la distillation (le reste seulement après 24 h à -20°) imprégnés resp. de 8,3 g (12,6%) d'aldéhyde de départ (IIg) et d'un liquide visqueux (4,9 g) à Eb. 119–134°/0,05 Torr, le reste étant une résine dure et fragile à température ambiante.

Le résultat de la saponification du liquide visqueux (Eb. 119–134°/0,05 Torr) correspond à un contenu en ester acétique VIg de 0,7 g.

5.8. *Phényl-2-cinnamaldéhyde (IIh)*. – 5.8.1. La solubilité relativement faible du phényl-2-cinnamaldéhyde dans l'éther (6,1 g dans 100 ml d'éther env.) ne permet pas de travailler dans les conditions décrites sous 5. Pour diminuer la quantité d'éther à mettre en œuvre, on remplace l'entonnoir à robinet de l'appareil par un extracteur de SOXHLET muni d'un réfrigérant à reflux. L'aldéhyde (solide) est placé dans la cartouche de l'extracteur, et la totalité de l'éther prévu, versée sur le magnésien. On chauffe à reflux jusqu'à extraction totale de l'aldéhyde. La solution étherée finale cristallise à température ambiante. Par cristallisations successives, on isole 3,8 g (8%) de benzyl-(phényl-1-styryl)-carbinol (IIIh), F. 93–93,5° (éthanol).

$C_{22}H_{20}O$ (300,38) Calc. C 87,96 H 6,71% Tr. C 87,86 H 6,83%

Le reste de la matière se présente sous forme de mélanges à F. peu nets.

SUMMARY

The reaction of benzylmagnesium chloride with α,β -unsaturated aldehydes has been studied. Besides the "normal" 1,2-addition, the authors observe 1,4-addition and also an "abnormal" condensation reaction yielding *ortho*- and *para*-disubstituted benzene derivatives.

Institut de Chimie
Université de Neuchâtel

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. S. KHARASCH & O. REINMUTH, «GRIGNARD Reactions of Nonmetallic Substances», p. 1133, Prentice-Hall, New-York 1954; S. SIEGEL, W. M. BOYER & R. R. JAY, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3237 (1951); L. SUMMERS & W. W. BAKKE, Proc. N. Dakota Acad. Sci. **7**, 22 (1953); Chem. Abstr. **48**, 13649f (1954); V. F. RAAEN & J. F. EASTHAM, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1349 (1960); J. F. EASTHAM & D. Y. CANNON, J. org. Chemistry **25**, 1504 (1960).
- [2] A. JACOT-GUILLARMOD, Helv. **40**, 1639 (1957).
- [3] V. GRIGNARD, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **130**, 1322 (1900); J. KNIGHTS & E. S. WRIGHT, J. chem. Soc. **1955**, 2830; N. BOCCARA & M. P. MAITTE, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **257**, 3427 (1963); R. DELABY, *ibid.* **194**, 1248 (1932); E. C. COYNER & G. A. ROPP, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2231 (1947).
- [4] P. G. STEVENS, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1425 (1934); **57**, 1112 (1935).
- [5] E. R. ALEXANDER & G. R. CORAOR, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2721 (1951).
- [6] JON MUNCH-PETERSEN, thèse, Copenhague 1961, p. 110.
- [7] KONDAKOW, J. Soc. physico-chim. russe **17**, 296 (1885); C. PREVOST, «Traité de Chimie Organique de V. GRIGNARD» **V**, p. 704, Masson, Paris 1937.
- [8] H. GILMAN & J. E. KIRBY, J. Amer. chem. Soc. **54**, 351 (1932).
- [9] H. GILMAN, P. D. WILKINSON, W. P. FISHEL & C. H. MEYERS, J. Amer. chem. Soc. **45**, 156 (1923).
- [10] R. KUHN & J. MICHEL, Ber. deutsch. chem. Ges. **71**, 1119 (1938); K. ALDER *et al.*, Liebigs Ann. Chem. **586**, 110 (1954).
- [11] M. HÄUSERMANN, Helv. **34**, 1482 (1951).
- [12] A. ETIENNE & J. WEILL-RAYNAL, Bull. Soc. chim. France, **1933**, 1142; H. BURTON, J. chem. Soc. (1932) 748; P. SCHORIGIN *et al.*, Ber. deutsch. chem. Ges. **66**, 389 (1933).
- [13] E. SPÄTH & H. SCHMID, Ber. deutsch. chem. Ges. **74**, 859 (1941).