

Journal of Organometallic Chemistry, 111 (1976) 17-30
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

TRANSPOSITION EVENTUELLE LORS DE L'ACTION DE BROMURES β -ETHYLENIQUES $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{R})\text{CH}_2\text{Br}$ ($\text{R} = \text{CH}=\text{CH}_2, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) SUR LE MAGNESIUM

F. GERARD ET Ph. MIGINIAC

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, Groupe de Recherche de Chimie Organique, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)

(Reçu le 30 septembre 1975)

Summary

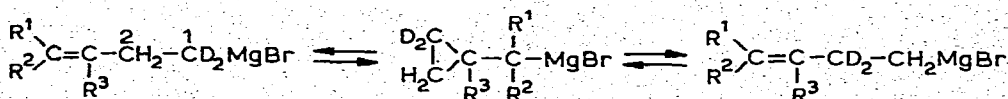
Reaction between β -ethylenic bromides $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{R})\text{CH}_2\text{Br}$ and magnesium in ether has been studied. With $\text{R} = \text{CH}=\text{CH}_2$, it gives rise both to normal and rearranged Grignard reagents. With $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ and C_6H_5 , only the normal Grignard reagent is formed.

Résumé

Lorsqu'on fait agir un bromure β -éthylénique $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{R})\text{CH}_2\text{Br}$ sur le magnésium dans l'éther, on obtient, pour $\text{R} = \text{CH}=\text{CH}_2$, à la fois le magnésien normal et un magnésien transposé. Pour $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ et C_6H_5 , seul prend naissance le magnésien normalement attendu.

Introduction

On sait que l'organomagnésien correspondant à un bromure β -éthylénique donne lieu à une transposition dans laquelle les atomes de carbone 1 et 2 s'échangent; cet échange semble dû à l'intervention d'une forme magnésienne cyclopropanique, bien qu'une condensation ultérieure ne permette de caractériser que des produits aliphatiques [1]:



Dans ce travail nous avons recherché l'intervention d'une transposition analogue à partir de bromures β -éthyléniques primaires α -alcoylés de type $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{R})-$

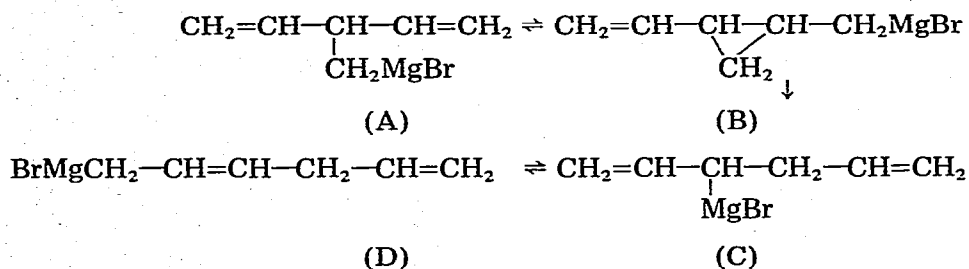
CH_2Br . Nous avons successivement considéré les cas où $\text{R} = \text{CH}=\text{CH}_2$, C_2H_5 et C_6H_5 .

Résultats

(1) Action du bromure I $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2\text{Br}$ sur le magnésium

Compte tenu de la transposition signalée plus haut, le magnésien A correspondant au bromure I est susceptible d'évoluer, par l'intermédiaire d'une structure cyclopropanique B, vers un magnésien α -éthylénique secondaire C, lui-même en équilibre avec la forme primaire correspondante D (Schéma 1).

SCHEMA 1



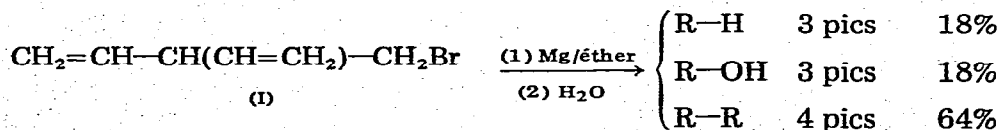
Afin de vérifier une telle hypothèse, nous avons d'une part étudié les divers produits d'hydrolyse du magnésien du bromure I et d'autre part analysé le produit de condensation de ce magnésien avec l'acétaldéhyde.

(a) Hydrolyse du magnésien préparé à partir du bromure I

A 0°C et au sein de l'éther, le magnésium est très facilement attaqué par le bromure I. On note cependant l'apparition d'un précipité de bromure de magnésium; de plus un dosage acidimétrique révèle un mauvais rendement en métallique: environ 40%.

Après hydrolyse, on obtient un mélange complexe renfermant à la fois des carbures que nous représenterons par $\text{R}-\text{H}$ (avec $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_9$), des alcools $\text{R}-\text{OH}$ dus à une réaction d'oxydation parasite et des carbures de doublement $\text{R}-\text{R}$.

Une étude chromatographique en phase gazeuse sur colonne SE 30 a révélé, pour ces diverses catégories de produits, un certain nombre de pics dont nous indiquons les aires respectives:

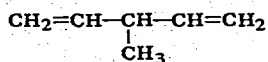


On note dès maintenant la formation d'une importante proportion de carbures de doublement, ce qui est en accord avec la formation de bromure de magnésium et avec le faible rendement indiqué par le dosage.

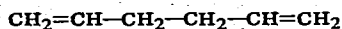
A la précision près de la spectrographie RMN, il ne nous a pas été possible de déceler la présence d'éventuels produits cyclopropaniques dans le mélange ainsi obtenu.

Nature des carbures R—H

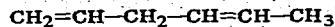
A partir d'échantillons authentiques, nous avons pu faire correspondre aux 3 pics R—H les structures II (52%), III (36%) et IV (12%). La présence de ces 3 carbures, dans la mesure où ils ne proviennent pas intégralement d'une attaque du solvant avant hydrolyse, semble indiquer la présence dans le milieu réactionnel des formes organomagnésiennes A, C et D.



(II)



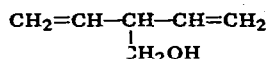
(III)



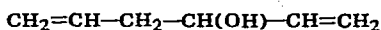
(IV)

Nature des alcools R—OH

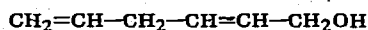
A partir d'échantillons authentiques nous avons pu faire correspondre aux 3 pics R—OH les structures V (29%), VI (26%) et VII (45%).



(V)



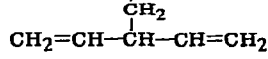
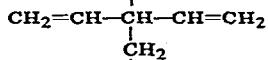
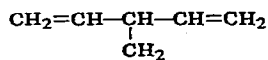
(VI)



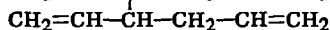
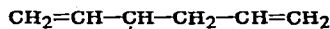
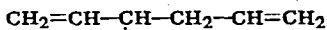
(VII)

Nature des carbures R—R

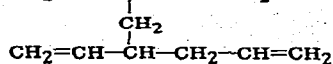
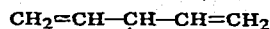
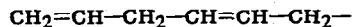
Compte tenu d'une part du schéma réactionnel que nous avons envisagé plus haut et d'autre part de l'absence de produit cyclopropanique, les 6 structures VIII—XIII étaient à envisager en ce qui concerne les carbures R—R. Elles correspondent à la soudure 2 à 2 des 3 groupements suivants:



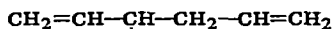
(VIII)



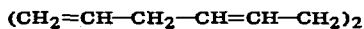
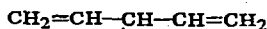
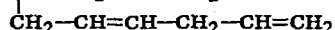
(IX)



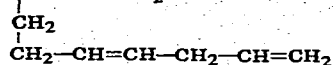
(X)



(XI)



(XIII)



(XII)

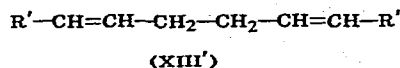
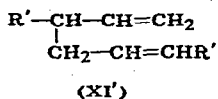
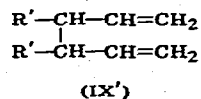
Etant donné le degré de ramification des produits VIII—XIII, on peut prévoir que lors d'une chromatographie en phase gazeuse, les carbures VIII, IX et X doivent avoir des temps de rétention du même ordre; il en est de même des carbures XI et XII avec un temps de rétention relativement plus grand. Enfin le carbure XIII doit être élué en dernier.

Pratiquement, les 4 pics correspondant aux carbures R—R se répartissent, pour des temps de rétention croissants, en 2 pics égaux, mais mal séparés, P_1 et P_2 (29% du mélange), puis en un 3ème pic P_3 (46% du mélange) et un 4ème pic P_4 (25% du mélange).

La synthèse univoque de chacun des 6 carbures possibles est très difficile;

nous avons cependant pu résoudre en partie le problème d'identification devant lequel nous nous trouvions, en tenant compte de la présence très vraisemblable dans le milieu des deux formes magnésiennes C et D (voir le Schéma 1).

On sait en effet que lors de l'action d'un bromure $R'CH=CHCH_2Br$ sur du magnésium, il se forme les 3 carbures IX', XI' et XIII', le carbure XI' étant le constituant principal tandis que le carbure IX' ne se forme qu'à l'état de traces [2]:



Or il apparaît que si $R' = CH_2CH=CH_2$, les 3 carbures IX', XI' et XIII' s'identifient aux carbures IX, XI et XIII. Nous avons donc fait agir le bromure XIV sur le magnésium dans l'éther afin d'obtenir un mélange des carbures IX, XI et XIII.

Action du bromure XIV $CH_2=CH-CH_2-CH=CH-CH_2Br$ sur le magnésium dans l'éther. Opérant à reflux de l'éther, nous avons réalisé deux manipulations: l'une mettant en oeuvre 1 mol de bromure pour 1 at.-g de magnésium et l'autre 2 mol de bromure pour 1 at.-g de magnésium (Tableau 1).

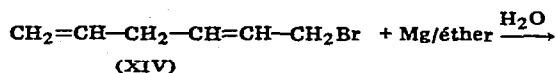
Dans le premier cas on observe la formation d'une petite quantité de carbures d'hydrolyse (environ 10% du mélange) et d'alcools d'oxydation (environ 10% du mélange) à côté d'une quantité importante de carbures de doublement. Dans le deuxième cas, nous n'avons obtenu que ces carbures.

A l'aide de l'un ou de l'autre de ces mélanges, nous avons constaté que les carbures IX, XI et XIII avaient même temps de rétention que les pics P_2 , P_3 et P_4 signalés plus haut.

On doit noter l'absence de tout produit dérivant d'une forme magnésienne A dans les mélanges obtenus lors du doublement du bromure XIV.

Composition du mélange de carbures R-R. Nous avons ensuite réalisé une chromatographie préparative en phase gazeuse du mélange de carbures R-R:

TABLEAU 1



$\frac{RBr}{Mg} = 1$		$\frac{RBr}{Mg} = 2$
78% } 22% }	III IV	Néant
12% } 88% }	VI VII	Néant
7% } 70% } 23% }	IX XI XIII	{ 8% 57% 35%

les spectres RMN et IR des 3 échantillons ainsi collectés nous permettent de préciser les trois points suivants:

l'ensemble des deux pics P_1 et P_2 correspond à un mélange de 2 ou 3 des carbures VIII, IX et X;

le pic P_3 correspond à un mélange 65/35 des carbures XI et XII;

le pic P_4 correspond au carbure XIII.

En résumé, les différents produits que nous avons identifiés après hydrolyse confirment l'intervention d'une transposition lors de l'action du bromure I sur le magnésien dans l'éther. Notons qu'en opérant au sein du THF, le magnésien se forme avec un rendement de 60% (dosage acidimétrique): il se forme moins de carbures de doublement R—R que dans l'éther mais on retrouve les mêmes composés R—OH et R—R. Il n'est pas possible dans ce cas de séparer les éventuels carbures R—H, du solvant THF.

(b) Action du magnésien du bromure I sur l'acétaldéhyde

Les carbures R—H que nous avons identifiés plus haut ne permettent pas de conclure avec certitude à la présence, dans le milieu, des magnésiens A, C et D: ces carbures peuvent en effet avoir pris naissance avant hydrolyse, par attaque du solvant.

Afin de préciser ce point, nous avons fait agir de l'acétaldéhyde sur le magnésien du bromure I. Nous avons vu (Schéma 1) que ce dernier est susceptible de renfermer 3 formes magnésiennes A, C et D.

On sait qu'un magnésien α -éthylénique dérivant d'un halogénure $R'CH=CH-CH_2Br$ agit sur un aldéhyde $R''CHO$ en donnant naissance au seul alcool $CH_2=CHCH(R')CHOHR''$ qui dérive de la forme secondaire du métallique [3]. Dans notre cas, on pouvait donc envisager la formation des deux alcools XV et XVI, le premier à partir du magnésien A, le deuxième à partir des magnésiens C et D.

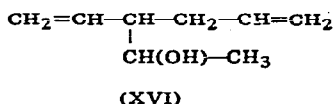
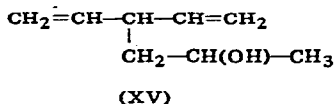
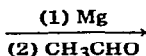


TABLEAU 2

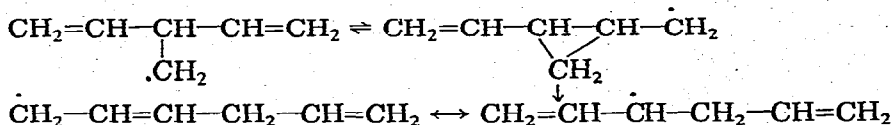


Ether		THF
10%	$\left\{ \begin{array}{l} 26\% \text{ V} \\ 26\% \text{ VI} \\ 48\% \text{ VII} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 31\% \\ 31\% \\ 38\% \end{array} \right. \text{ 13\%}$
33%	$\left\{ \begin{array}{l} 54\% \text{ XV} \\ 46\% \text{ XVI} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 53\% \\ 47\% \end{array} \right. \text{ 72\%}$
57%	$\left\{ \begin{array}{l} 30\% \text{ 2 ou 3 des carbures VIII, IX, X} \\ 51\% \text{ carbures XI et XII} \\ 19\% \text{ carbure XIII} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 35\% \\ 46\% \\ 19\% \end{array} \right. \text{ 15\%}$

C \rightleftharpoons D. Deux mécanismes peuvent être envisagés pour expliquer ce résultat: soit une transposition du magnésien A avec intervention d'intermédiaires anioniques (Schéma 1);

soit une transposition au niveau du radical allylique susceptible de prendre naissance lors de l'action du bromure I sur le magnésium (Schéma 2).

SCHEMA 2



Rappelons que l'isomérisation d'un radical cyclopropylméthyle en un radical β -éthylénique, et inversement, a été fréquemment décrite [12-24]. L'intervention de radicaux libres permet de rendre compte de la nature des carbures de doublement que nous avons identifiés. Il est par contre difficile d'expliquer la proportion élevée de ces carbures, surtout lorsqu'on opère dans l'éther. Rappelons simplement qu'un magnésien dérivant d'un halogénure ω -éthylénique se transpose plus rapidement dans l'éther que dans le THF [1].

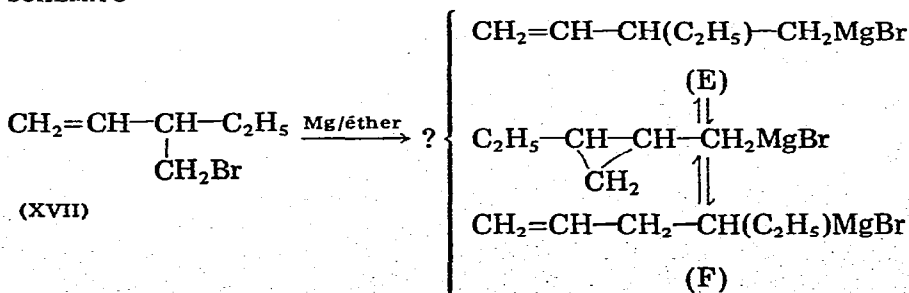
Remarque: Nous avons vu plus haut que lors de l'action du bromure XIV sur le magnésium, il ne se formait aucun produit dérivant du magnésien A. De même, nous avons constaté que le magnésien de ce même bromure XIV agissait sur l'acétaldéhyde en conduisant au seul alcool XVI; il ne se forme pas d'alcool XV dérivant du magnésien A. Ces résultats montrent que la transposition qui intervient au niveau du magnésien A (ou du radical correspondant) pour conduire aux magnésiens C et D (ou au radical mésomère correspondant) est irréversible.

(2) Action du bromure XVII $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2\text{Br}$ sur le magnésium

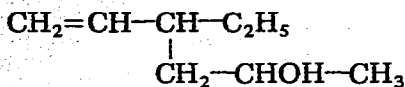
La transposition que nous avons mise en évidence à partir du bromure I est vraisemblablement facilitée par le fait qu'elle donne naissance à une forme magnésienne (ou à un radical) allylique relativement stable.

A titre de comparaison, nous avons alors considéré le cas du bromure XVII. Si l'on envisage l'intervention d'une transposition analogue à la précédente, on peut théoriquement prévoir la formation de deux magnésiens β -éthyléniques isomères, l'un primaire E et l'autre secondaire F (Schéma 3).

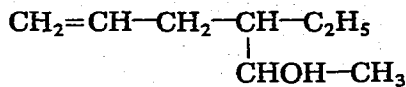
SCHEMA 3



En pratique, le magnésien du bromure XVII, préparé dans l'éther puis additionné d'aldéhyde acétique, conduit au seul alcool XVIII qui dérive du magnésien normalement attendu E; il ne se forme pas d'alcool XIX qui dériverait du magnésien F.

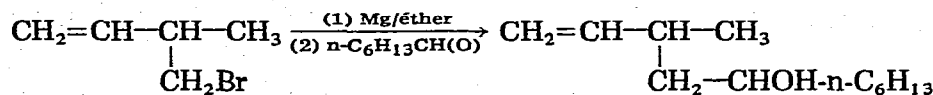


(XVIII)



(XIX)

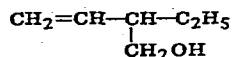
Il semble donc ne pas y avoir de transposition à partir du bromure XVII. L'un d'entre nous a d'ailleurs déjà signalé la formation du seul alcool XXI à partir du bromure XX [27]:



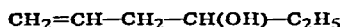
(XX)

(XXI)

Cependant, nous avons mis en évidence, à côté de l'alcool XVIII, d'une part les deux alcools d'oxydation XXII et XXIII (70/30) et d'autre part deux carbures de doublement (la structure de ces derniers n'a pas pu être précisée, compte-tenu de la difficulté de la synthèse des produits de référence).

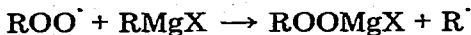
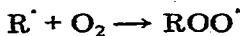
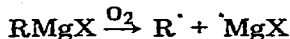


(XXII)



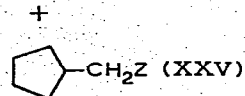
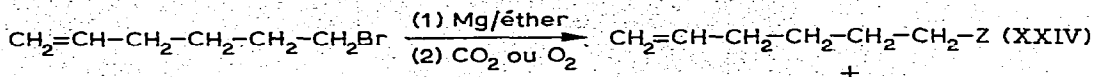
(XXIII)

La formation d'une certaine quantité d'alcool XXIII peut paraître surprenante puisque le milieu ne renferme que le magnésien E. Il faut cependant rappeler que l'oxydation d'un magnésien se fait selon un mécanisme fort différent de celui qui intervient dans une réaction de condensation usuelle: il y aurait une réaction en chaîne faisant intervenir des radicaux libres [30-35].



Dans notre cas, il apparaît que les radicaux libres qui donnent naissance au magnésien E à partir du bromure XVII ne se transposent pas alors que les radicaux libres formés lors de l'oxydation de ce magnésien se transposent partiellement.

Un phénomène analogue, quoique moins tranché, a également été signalé à partir du bromo-1 hexène-5 [31]: après attaque du magnésium, le rapport produit aliphatique/produit alicyclique est différent selon qu'on carbonate ou qu'on oxyde le magnésien.

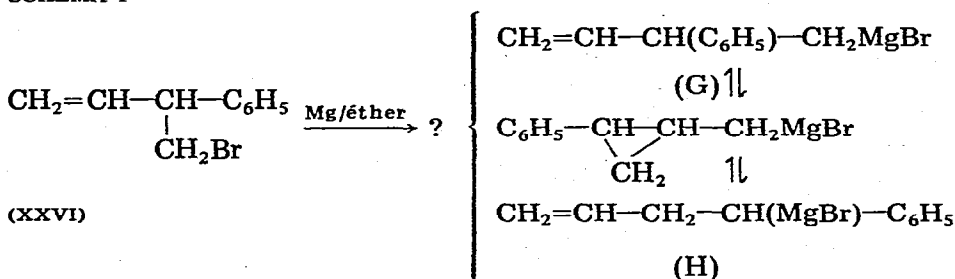


Carbonatation: Z = COOH, XXIV/XXV 95/5
Oxydation: Z = OH, XXIV/XXV 75/25

(3) Action du bromure XXVI $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2\text{Br}$ sur le magnésium

La transposition qui intervient à partir du bromure I conduit à un magnésien allylique $\text{C} \rightleftharpoons \text{D}$. Nous avons recherché, à partir du bromure XXVI, l'intervention d'une transposition analogue qui conduirait à un magnésien benzylique H (Schéma 4).

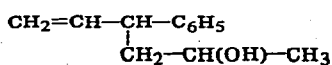
SCHEMA 4



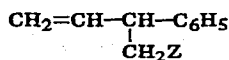
Le magnésien, préparé dans l'éther, puis additionné d'aldéhyde acétique, conduit au seul alcool XXVII qui dérive du magnésien G. Ici encore il semble donc ne pas y avoir de transposition.

Cependant, nous avons mis en évidence, à côté de l'alcool XXVII, d'une part les deux alcools d'oxydation XXVIII et XXIX et d'autre part les deux carbures XXX et XXXI (il se forme également des carbures de doublement que nous n'avons pas cherché à identifier).

On obtient donc des résultats semblables à ceux obtenus à partir du bromure XVII.

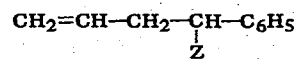


(XXVII)



(XXVIII) Z = OH

(XXX) Z = H



(XXIX) Z = OH

(XXXI) Z = H

Remarque: Dans ce travail, nous avons choisi l'aldéhyde acétique pour mettre en évidence les formes magnésiennes éventuellement présentes; la synthèse univoque des produits de condensation correspondants est en effet relativement facile (voir partie expérimentale). Par contre, pratiquement, un tel choix ne permet pas d'obtenir, par distillation, les alcools de condensation dans un état de pureté satisfaisant: ceux-ci sont en effet systématiquement souillés par les alcools d'oxydation parasite et les carbures de doublement. C'est pourquoi nous avons eu constamment recours à la chromatographie préparative en phase gazeuse.

Conclusion

Les différents résultats que nous avons obtenus lors de l'action de bromures $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{R})\text{CH}_2\text{Br}$ peuvent se résumer ainsi:

Lorsque $\text{R} = \text{CH}=\text{CH}_2$, il se forme à la fois le magnésien normalement attendu et le magnésien résultant d'une transposition: de plus, on note la formation d'une quantité importante de carbures de doublement. Pratiquement le magnésien de ce bromure présente donc un intérêt limité.

Lorsque $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ou C_6H_5 , seul prend naissance le magnésien normalement attendu. Cependant, la formation concurrente de deux alcools d'oxydation parasite montre que les radicaux libres correspondants à ce magnésien peuvent se transposer partiellement.

Partie expérimentale

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées sur colonnes SE 30 ou Carbowax 20 M sur un appareil Aérograph 90 P3.

Les spectres de RMN ont été enregistrés en solution dans CCl_4 à 60 MHz sur un appareil JEOL JNMC 60 H. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm, réf. TMS, solvant CCl_4 .

Préparation des bromures I, XVII et XXVI

I. Par action selon [37] du tosylate de l'alcool V sur le bromure de sodium au sein du DMSO. Rdt. 45%. Eb. 30–32°C/14 mm Hg.

XVII. Action du tosylate de l'alcool XXII sur un mélange BrNa/DMSO. Rdt. 60%. Eb. 59–60°C/47 mm Hg.

XXVI. Action du tosylate de l'alcool XXVIII sur un mélange BrNa/DMSO. Rdt. 56%. Eb. 122°C/18 mm Hg.

Préparation des produits de référence

II. La réduction par LiAlH_4 du tosylate de l'alcool V conduit avec un faible rendement à un mélange (II + éther).

III. Préparé selon [38] par action du bromure d'allyle sur le magnésium dans l'éther. Rdt. 50%. Eb. 59–60°C.

IV. Réduction par LiAlH_4 du bromure XIV au sein de l'éther. Rdt. 68%. Eb. 65–66°C.

V. Action selon [37,39] du zincique du bromo-1 pentadiène-2,4 sur le trioxy-méthylène au sein du THF (8 h à 60°C). L'alcool obtenu renferme (~5%) les alcools d'oxydation du métallique. Rdt. 70%. Eb. 46–47°C/15 mm Hg.

VI. Action du zincique du bromure d'allyle sur l'acroléine. Rdt. 60%. Eb. 63–65°C/50 mm Hg. Litt. [40].

XIV. L'action du tribromure de phosphore sur l'alcool VI conduit à un mélange des bromures secondaire et primaire. Rdt. 60%. Eb. 50–62°C/25 mm Hg. Par fractionnement du mélange précédent on peut isoler une fraction Eb. 64–65°C/28 mm Hg renfermant le seul bromure XIV. Litt. [40].

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OCOCH}_3$. L'action du mélange (bromure XIV + isomère secondaire) sur l'acétate de sodium dans l'acide acétique à chaud con-

duit à cet ester, à côté d'une trace d'isomère secondaire. Rdt. 68%. Eb. 63–64.5°C/12 mm Hg.

VII. Saponification de l'ester précédent. Rdt. 50%. Eb. 63–65°C/12 mm Hg.

Mélange de carbures IX, XI et XIII. Addition à reflux de l'éther du mélange (bromure XIV + isomère secondaire) dans une suspension de magnésium dans l'éther. Le rendement en carbures de doublement (IX, XI, XIII) est de 60% ou 90% selon que RBr/Mg = 1 ou 2. Une chromatographie préparative en phase gazeuse nous a permis d'isoler les carbures XI et XIII (RMN, voir le Tableau 3).

$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{COOH}$. En traitant selon [42] de l'éthoxyméthylène malonate diéthylique par deux équivalents de magnésien du bromure de vinyle, on obtient (rdt. 30%) une fraction Eb. 128–141°C/20 mm Hg renfermant essentiellement le diester $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$. Ce dernier conduit après saponification et acidification au diacide correspondant qui a été décarboxylé à l'état brut par chauffage à 150°C. Rdt. par rapport à $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ 12%. Eb. 114–116°C/20 mm Hg. (RMN, voir le Tableau 3).

XV. L'action de 2,2 équivalents de méthyllithium sur l'acide précédent conduit à la cétone $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{COCH}_3$. Rdt. 50%. Eb. 67°C/120 mm Hg. La réduction de cette cétone par LiAlH_4 donne l'alcool XV. Rdt. 60%. Eb. 70°C/20 mm Hg. (RMN, voir le Tableau 3).

XVI. L'addition d'acétaldéhyde au zincique dérivant du mélange (bromure XIV + isomère secondaire) conduit à un alcool XVI souillé d'alcools d'oxyda-

TABLEAU 3

LES SPECTRES DE RMN (δ , ppm)

Composé	H ^a	H ^b	H ^c	H ^d	H ^e	H ^f
$\text{CH}_2^a=\text{CH}^b-\text{CH}_2^b-\text{CH}^a=\text{CH}_2^a$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_2^b-\text{CH}^a=\text{CH}^a-\text{CH}_2^b-\text{CH}^a=\text{CH}_2^a$	4.7–6.2 (m, 11)	1.9–2.5 (m, 5)	2.5–2.9 (m, 2)			
$(\text{CH}_2^a=\text{CH}^a-\text{CH}_2^b-\text{CH}^a=\text{CH}^a-\text{CH}_2^c)_2$	4.8–6.3 (m, 10)	2.6–3.1 (m, 4)	2.1 (s, 4)			
$\text{CH}_2^a=\text{CH}^b\text{CH}^c(\text{CH}^b=\text{CH}_2^a)$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_2^d\text{COOH}$	4.85–5.3 (m, 4)	5.5–6.1 (m, 2)	2.9–3.5 (quintet, 1)	2.45 (d, 2)		
$\text{CH}_2^a=\text{CH}^b-\text{CH}^c-\text{CH}^b=\text{CH}_2^a$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_2^d-\text{CH}^e(\text{OH})-\text{CH}_3^f$	4.7–5.15 (m, 4)	5.25–6 (m, 2)	2.6–3.1 (m, 1)	1.25–1.7 (m, 2)	3.4–3.9 (m, 1)	1–1.2 (d, 3)
$\text{CH}_2^a=\text{CH}^a-\text{CH}^b-\text{CH}_2^b-\text{CH}^a=\text{CH}_2^a$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}^c(\text{OH})-\text{CH}_3^d$	4.7–6.2 (m, 6)	1.8–2.5 (m, 3)	3.4–3.8 (m, 2)	1.1 (d, 3)		
$\text{CH}_2^a=\text{CH}^b\text{CH}_2^c\text{CH}^c(\text{CH}_2^d\text{CH}_3^e)$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CO}-\text{CH}_3^f$	4.8–5.2 (m, 2)	5.6–6.2 (m, 1)	2–2.7 (m + s, 6)	1.1–1.9 (m, 2)	0.65–1.1 (t, 3)	
$\text{CH}_2^a=\text{CH}^b-\text{CH}_2^c-\text{CH}^d-\text{C}_2\text{H}_5^d$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}^e(\text{OH}^e)-\text{CH}_3^d$	4.8–5.2 (m, 2)	5.5–6.2 (m, 1)	1.9–2.4 (m, 2)	0.8–1.7 (m, 9)	3.5–4.1 (m, 2)	
$\text{CH}_2^a=\text{CH}^b-\text{CH}^c-\text{C}_6\text{H}_5$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_2^d-\text{CH}^c(\text{OH}^e)-\text{CH}_3^f$	4.7–5.2 (m, 2)	5.4–6.1 (m, 1)	3.2–3.9 (m, 2)	1.5–2 (m, 2)	4.2 (s, 1)	(0.9–1.3) (t, 3)
$\text{CH}_2^a=\text{CH}^a-\text{CH}^b-\text{C}_2\text{H}_5^c$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_2^c-\text{CH}^d(\text{OH}^e)-\text{CH}_3^c$	4.6–5.8 (m, 3)	1.7–2.5 (m, 1)	0.8–1.7 (m, 10)	3.5–4.1 (sextet, 1)	4.4 (s, 1)	

tion et de carbures de doublement. Par fractionnements on obtient une fraction ne renfermant plus comme impureté que l'alcool VII. Rdt. 30%. Eb. 67–68°C/19 mm Hg. L'alcool XVI est isolé par chromatographie préparative en phase gazeuse. (RMN, voir le Tableau 3.)

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{COCH}_3$. L'action d'iodure d'éthyle sur l'allylacétylacétate d'éthyle conduit à $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COCH}_3$. Rdt. 52%. Eb. 110°C/14 mm Hg. La saponification de ce cétoester par une solution aqueuse de potasse à chaud conduit à une phase organique renfermant 40% de cétone attendue à côté de 60% de cétoester non entré en réaction. Par fractionnement on isole la cétone pure. Rdt. 35%. Eb. 46°C/14 mm Hg. (RMN, voir le Tableau 3.)

XIX. La réduction de la cétone précédente par LiAlH_4 conduit à l'alcool XIX. Rdt. 56%. Eb. 67°C/17 mmHg. (RMN, voir le Tableau 3.)

XXII. Action du zincique du bromo-1 pentène-2 sur le trioxyméthylène au sein du THF (8 h à 60°C). L'alcool obtenu renferme (~5%) les alcools d'oxydation du métallique. Rdt. 60%. Eb. 52–53°C/15 mm Hg.

XXIII. Action du zincique du bromure d'allyle sur l'aldéhyde propionique. Rdt. 70%. Eb. 40°C/14 mm Hg.

XXVII. Obtenu lors de l'action du cinnamylithium sur l'oxyde de propylène selon [36]. (RMN, voir le Tableau 3.)

XXVIII. Action selon [39] du zincique du bromure de cinnamyle sur le trioxyméthylène au sein du THF (8 h à 60°C). L'alcool obtenu renferme (~10%) les alcools d'oxydation du métallique. Rdt. 68%. Eb. 114°C/11 mm Hg.

XXIX. Addition à 25°C d'un mélange équimoléculaire de chlorure d'allyle et d'aldéhyde benzoïque sur un excès de magnésium en suspension dans l'éther. Rdt. 60%. Eb. 115–117°C/18 mm Hg. Litt. [41].

XXX. Réduction par LiAlH_4 du tosylate de l'alcool XXVIII. Rdt. 58%. Eb. 64–66°C/17 mm Hg.

XXXI. Action du bromure d'allyle sur le magnésien du chlorure de benzyle. Rdt. 73%. Eb. 66–69°C/15 mm Hg.

Action du bromure I sur le magnésium

On fait agir 0.1 mol de bromure sur 0.15 at.-g de magnésium en présence de 100 ml de solvant. L'hydrolyse du magnésien préparé dans l'éther est suivie d'un fractionnement de la phase organique après séchage. On élimine ainsi la majeure partie de l'éther. En poursuivant le fractionnement sous pression atmosphérique jusqu'à avoir une température de 130°C dans le bouilleur, on recueille les carbures d'hydrolyse R–H. Le résidu est alors distillé rapidement sous 15 mm Hg: la température d'ébullition monte progressivement jusqu'à 85°C. On recueille ainsi les alcools R–OH et les carbures R–R.

Pour obtenir les alcools de condensation, nous avons ajouté une quantité d'acétaldéhyde équivalente à la quantité de magnésien évalué par dosage. On opère ensuite comme plus haut: les alcools de condensation sont recueillis en même temps que les alcools R–OH et les carbures R–R.

Les différentes fractions sont ensuite soumises à une chromatographie en phase gazeuse. Sur colonne SE 30 on élue successivement et dans l'ordre indiqué. les carbures R–H II, III, IV, les alcools R–OH VI, V, VII, les alcools de condensation XV et XVI et enfin les carbures R–R (pour l'ordre d'élution de ces derniers, voir le texte).

Action du bromure XVII sur le magnésium

Le magnésien est préparé à 0°C à partir de 0.05 mol de bromure et 50 ml d'éther. On lui ajoute 0.03 mol d'acétaldéhyde. Après traitement usuel, on obtient un mélange renfermant 16% d'alcools d'oxydation (XXII/XXIII = 70/30), 62% d'alcool de condensation XXVIII et 22% de carbures de doublement. Sur colonne SE 30, les temps d'élution croissent dans l'ordre XXIII, XXII, XVIII, XIX. L'alcool XVIII est isolé par chromatographie préparative en phase gazeuse. (RMN, voir le Tableau 3.)

Action du bromure XXVI sur le magnésium

Opérant avec le bromure XXVI, on obtient un mélange ne renfermant que le seul alcool de condensation XXVII. Nous avons également hydrolysé le magnésien sans lui avoir ajouté de l'acétaldéhyde. Nous avons ainsi mis en évidence les deux carbures XXX et XXXI (XXX/XXXI = 80/20) et les deux alcools XXVIII et XXIX (XXVIII/XXIX = 20/80). Sur colonne SE 30, XXX est élué avant XXXI. Les deux alcools d'oxydation ne se séparent que sur colonne Carbowax 20 M: XXIX est alors élué avant XXVIII.

Bibliographie

- 1 E.A. Hill, *J. Organometal. Chem.*, 91 (1975) 123.
- 2 R.H. Dewolfe et W.G. Young, *Chem. Rev.*, 56 (1956) 753.
- 3 G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 1.
- 4 M.S. Kharasch et O. Reinmuth, *Grignard reactions of non-metallic substances*, Prentice Hall, New York, 1954, p. 56.
- 5 T.T. Tsai, W.E. McEwen et J. Kleinberg, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 318.
- 6 C. Ruchardt et H. Trautwein, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1197.
- 7 H.M. Walborsky et A.E. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3288.
- 8 L.I. Zakharkin, O.Y. Okhlobystin et B.N. Strunin, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 349.
- 9 H.M. Walborsky et M.S. Aronoff, *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) 31.
- 10 H.W.H.J. Bodewitz, C. Blomberg et F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 281.
- 11 R.J. Rogers, H.L. Mitchell, Y. Fujiwara et G.M. Whitesides, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 857.
- 12 T.A. Halgren, M.E.H. Howden, M.E. Medof et J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3051.
- 13 L.H. Slaugh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1522.
- 14 L.K. Montgomery et J.W. Matt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3050.
- 15 L.K. Montgomery, J.W. Matt et J.R. Webster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 923.
- 16 L.K. Montgomery et J.W. Matt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 934.
- 17 W.H. Urry, D.J. Trecker et H.D. Hartzler, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 1663.
- 18 S.J. Cristol et R.V. Barbour, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4262; *idem*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2832.
- 19 J.D. Roberts et R.H. Mazur, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 2509.
- 20 E. Renk, P.R. Shafer, W.H. Graham, R.H. Mazur et J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1987.
- 21 H.C. Brown et M. Borkowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 1894.
- 22 J.K. Kochi, P.J. Krusic et D.R. Eaton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1877 et 1879.
- 23 A.J. Rosen, Ph.D. Thesis, California Institute of Technology, 1964.
- 24 D.J. Patel, C.L. Hamilton et J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5144.
- 25 C. Walling, *Free Radicals in Solution*, John Wiley, New-York, 1957, p. 76.
- 26 R.M. Noyes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 2042.
- 27 Ph. Miginiac et B. Cousseran, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) C5.
- 28 H.M. Walborsky et M.S. Aronoff, *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) 31.
- 29 P. Fostein, B. Delmond et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, 61 (1973) C11.
- 30 C. Walling et A. Cioffari, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 6609.
- 31 R.C. Lamb, P.W. Ayers, M.K. Toney et J.F. Garst, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4261.
- 32 A.G. Davies et B.P. Roberts, *J. Chem. Soc. B*, (1968) 1074.
- 33 S. Czernecki, C. Georgoulis, B. Gross et Ch. Prevost, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 266 (1968) 1617.
- 34 C. Walling, *Adv. Chem. Ser.*, 75 (1968) 166.

- 35 Y. A. Alexandrov, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) 1.
- 36 F. Gérard et Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, à paraître.
- 37 L. Miginiac-Groizeleau, Ph. Miginiac et Ch. Prévost, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 3560.
- 38 *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 3, John Wiley, New-York, 1955, p. 121.
- 39 F. Gérard et Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 1924.
- 40 *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 4, John Wiley, New-York, 1973, p. 608.
- 41 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 974.
- 42 Th. Cuvigny et H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1961) 2423.