

SUBSTITUTION DES IODURES VINyliQUES PAR LES ORGANOMAGNESIENS CATALYSEE PAR LES SELS DE CUIVRE

A. COMMERCON, J.F. NORMANT* et J. VILLIERAS

Laboratoires de Chimie des Organoéléments et de Synthèse Organique, Université Pierre et Marie Curie, Tour 44, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 19 juillet 1976)

Summary

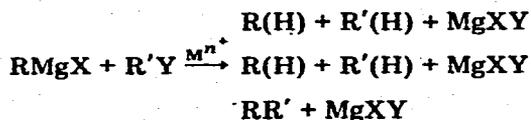
Vinylid iodides undergo substitution at carbon with various Grignard reagents in the presence of catalytic amounts of copper salts. The reaction occurs with retention of configuration and with good yields.

Résumé

Les iodures vinyliques sont substitués stéréospécifiquement et avec de bons rendements par de nombreux types d'organomagnésiens en présence de quantités catalytiques de sels de cuivre.

Introduction

La réaction en milieu étheré, entre les organomagnésiens (RMgX) et les halogénures d'alkyle ou de vinyle (R'Y) en présence de quantités catalytiques de sels de métaux de transition (Co, Ni, Fe) a été étudiée par Kharasch [1].



Elle conduit en de très faibles proportions au produit de couplage dissymétrique et préférentiellement aux produits de réduction.

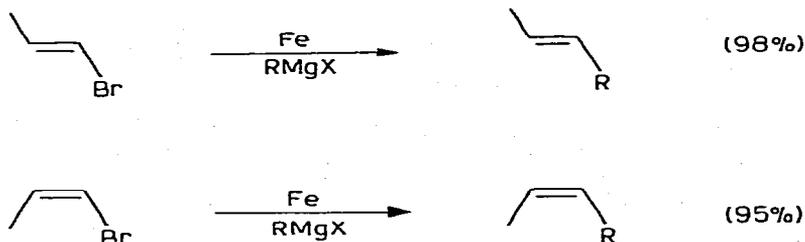
Les sels de cuivre, bien qu'ils induisent la réaction de Karasch ne permettent pas non plus d'atteindre les composés de couplage mixte [2].

Le mécanisme de cette catalyse était alors apparu très complexe: possibilité de processus homolytiques et hétérolytiques simultanés [3].

Kochi et coll. [4] ont récemment revalorisé ces réactions catalytiques en

opérant dans le tétrahydrofuranne (THF). Ce solvant est apparu très avantageux: le couplage mixte y est très favorisé par une stabilité supposée accrue des intermédiaires organométalliques.

Parmi tous les sels de métaux de transition utilisés [5,6], seuls les sels de fer catalysent le couplage vinylo-alkyle de façon satisfaisante [7,8].



Les rendements indiqués sont obtenus en employant 3 à 9 équivalents d'halogénures.

Il apparaît, de façon générale, que le couplage vinylo-alkyle ne se produit pas facilement avec les autres sels étudiés. Lorsqu'il a lieu, soit il n'est pas stéréospécifique (comme avec l'argent [5]), soit il exige l'emploi de ligandes appropriés (comme avec le nickel [9]).

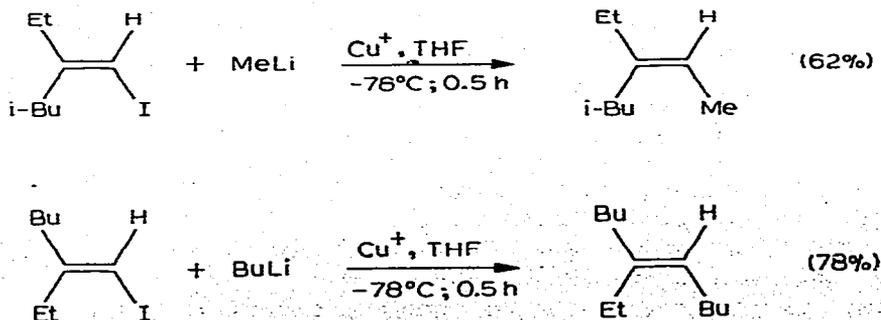
Les sels de cuivre, comme nous l'avons récemment signalé [10] donnent d'excellents résultats dans ce couplage vinylo-alkyle à condition d'utiliser un iodoalcène.

Résultats. Réactivité d'iodures vinyliques

Les travaux de Kochi sur le couplage alkyle-alkyle [4,11] nous ont fait retenir le THF comme solvant, un essai de substitution dans le diéthyléther à -40°C pendant 6 h ayant totalement échoué.

1. Cas particulier des organolithiens

Deux essais effectués avec du méthyl et du butyllithium à basse température dans le THF conduisent stéréospécifiquement aux produits d'alkylation.



En fait, les lithiens provoquent l'échange halogène-métal [12,13] et d'autre

part Linstrumelle et coll. [14] ont constaté que l'alkylation d'un lithien vinylique était possible par l'iodure d'alkyle engendré par cet échange (-50°C , 3 h, 99%). On ne peut donc ici invoquer la participation du cuivre(I).

2. Cas des organomagnésiens

Ici l'influence du catalyseur est fondamentale, à condition toutefois d'opérer dans des limites de température très précises (cf. partie expérimentale).

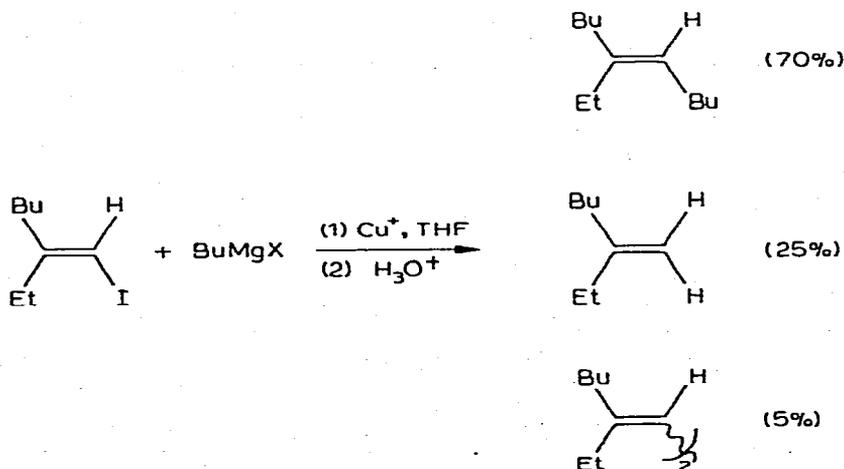
À des températures inférieures à -20°C , la substitution est plus lente, et à des températures supérieures à 0°C , elle donne de moins bons rendements probablement à cause d'une décomposition thermique de l'intermédiaire organométallique. L'action de divers organomagnésiens a été étudiée (Tableau 1).

La réaction conduit de façon générale à d'excellents rendements en produits d'alkylation. Elle est stéréospécifique (vérification par RMN et par chromatographie en phase gazeuse avec les mélanges d'isomères).

Deux cas n'ont pas permis d'atteindre les produits de substitution: avec le magnésien du chlorobenzène, aucune réaction ne se produit, et avec le magnésien du chlorure de vinyle on ne récupère que des polymères.

3. Nature des sous-produits et origines

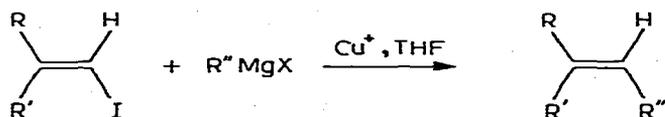
Pendant la consommation de tout l'iodure vinylique de départ ne conduit pas quantitativement au produit de couplage mixte; après hydrolyse, on récupère dans la phase organique outre le produit attendu, deux sous-produits dérivant de l'iodure, c'est à dire un produit de réduction de la liaison C-I et un produit de couplage symétrique, par exemple:



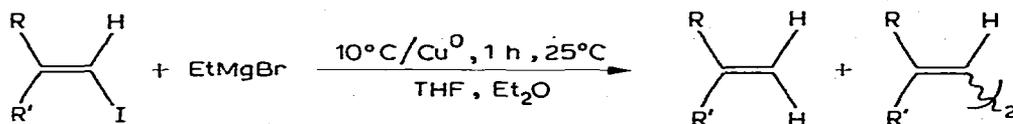
L'apparition de ces sous-produits est le résultat de deux réactions secondaires:

(a) *Réaction de réduction en présence de cuivre métallique.* Si l'on ajoute le magnésien à une température trop élevée (à 25°C ou plus), il apparaît du cuivre(0) dans le milieu et le rendement en couplage mixte diminue fortement. Le cuivre, à l'état métallique, obtenu par décomposition d'un alkylcuivre, ne favorise pas la substitution mais catalyse la réduction et le couplage symétrique.

TABLEAU I



R	R'	R''	X	Rdt. (%)
n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	Br	70
n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	n-C ₅ H ₁₁	Br	70
n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	Cl	70.5
n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	t-C ₄ H ₉	Cl	70
n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	CH ₃	Br	80
n-C ₇ H ₁₅	H	n-C ₄ H ₉	Br	73
n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	Cl	0
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	Cl	53
n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	CH ₂ =CHCH ₂	Br	70
n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	CH ₂ =CH(CH ₂) ₂	Br	64
n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ C=CH	Br	50
n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	CH ₂ =CH	Cl	polymères



Pour R = R' = Bu, on obtient 75% de réduction et 15% de diène. Lorsque R ≠ R', le diène est un mélange d'isomères géométriques.

La perte de la stéréochimie au niveau du diène laisse supposer que le mécanisme de cette réduction est probablement radicalaire, peut être identique à celui que donne un métal de même configuration électronique que le cuivre: l'argent [5].

(b) Réaction d'échange halogène—métal. A -40°C, température à laquelle un éventuel dérivé organocuvrique est stable, on constate, après hydrolyse du milieu réactionnel, la présence du produit de réduction.

Cette réaction est due en fait à un échange halogène—métal qui ne se produit pas en l'absence de sel de cuivre et qui a été mis en évidence par une carbonatation du milieu avant hydrolyse.

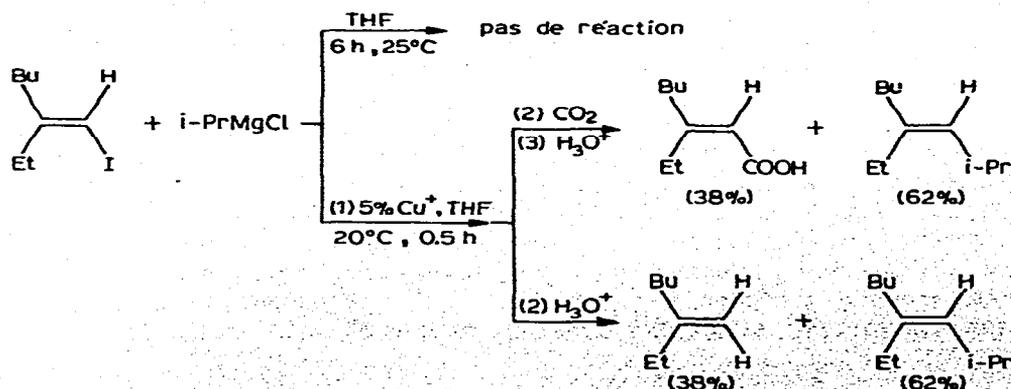


TABLEAU 2

X	Durée (h) à 20°C	Rendement (%)		
Cl	12	0	0	100
Br	24	37	20	36
I	6	73.5	20	0

Ces deux réactions secondaires, l'une d'échange que l'on ne peut éviter, l'autre de réduction en présence de cuivre(0) que l'on limite en ajoutant le magnésien dans l'intervalle de température -20 à 0°C , expliquent la formation des sous-produits observés.

Le passage, par échange, de l'iodure vinylique au magnésien correspondant s'accompagne toujours de la formation de quantité notable du produit de couplage R—R du réactif de Grignard RMgX de départ et des produits de réduction R—H et R(—H).

4. Réactivité comparée des iodures, bromures et chlorures vinyliques

Quelques essais ont montré la très grande réactivité des iodures vinyliques comparés aux bromures et chlorures correspondants (Tableau 2).

Les chlorures vinyliques sont tout à fait inertes à l'égard de la substitution, mais également vis à vis de la réaction de réduction catalysée par le cuivre métallique.

Discussion

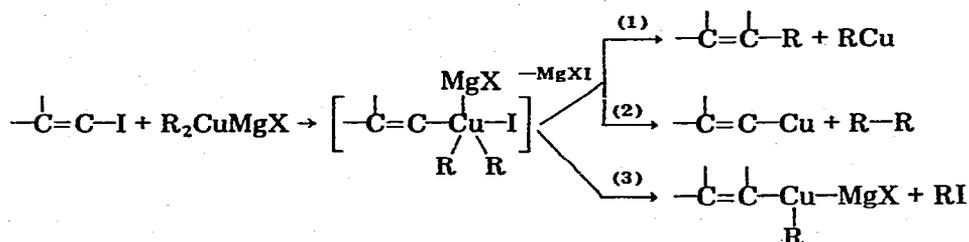
Kochi a déjà discuté du mécanisme de la réaction de substitution des halogénures de n-alkyle par les organomagnésiens catalysée par les sels de cuivre [11]. Il propose le choix entre un mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}2$ ou par addition oxydante d'un intermédiaire organocuvrique RCu .

Nous pensons, à la suite de ce travail, que l'entité réactionnelle est plus probablement un organocuprate R_2CuMgX . En effet, de façon générale, dans les réactions de substitution d'halogénures vinyliques, les organocuvriques sont beaucoup moins réactifs que leurs analogues cuprates [15]. En catalyse, il en est de même: l'essai effectué dans l'éther (solvant dans lequel seul l'alkylcuivre est formé) ne donne aucune trace de substitution alors que l'emploi du THF permet de l'observer.

Le THF ne serait donc pas efficace par la stabilisation qu'il apporte à un

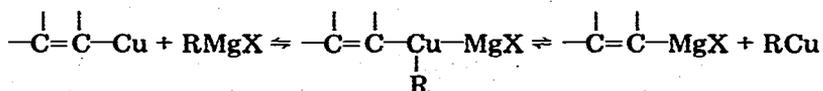
organocuvreux [11], mais par sa présence nécessaire pour former un complexe "ate" [17,18], qui est très probablement l'entité réactionnelle. C'est d'ailleurs la seule entité qui permette d'expliquer la réaction d'échange halogène-métal.

Le processus de la substitution n'est vraisemblablement pas une S_N2 , opération très difficile sur un carbone sp^2 . Nous le concevons plutôt comme une addition oxydante [15].



Le complexe d'addition oxydante peut théoriquement évoluer selon 3 voies.

- la voie 3, observée par certains auteurs dans la réaction du diméthylcuprate de lithium avec l'iodobenzène [16], est à écarter dans notre cas: nous n'avons jamais décelé par CPV en cours ou en fin de réaction la formation de l'halogénure RI dérivant du magnésien de départ.
- la voie 1, évolution généralement admise pour les dérivés du cuivre(III), conduit à la formation du produit de substitution observé.
- la voie 2 permet d'expliquer la création du magnésien vinylique par échange. Un tel phénomène avait été observé lors de la réaction des organomagnésiens avec des esters α,α -dichlorés catalysée par les sels de cuivre, qui constitue une excellente préparation d'énolates magnésiens d'esters α -chlorés [17,18]. L'apparition du magnésien vinylique pourrait suivre le même processus: elle découlerait en fait des équilibres suivants [17-19]:



La plus grande concentration en $RMgX$ déplace les équilibres vers la formation préférentielle de magnésien vinylique.

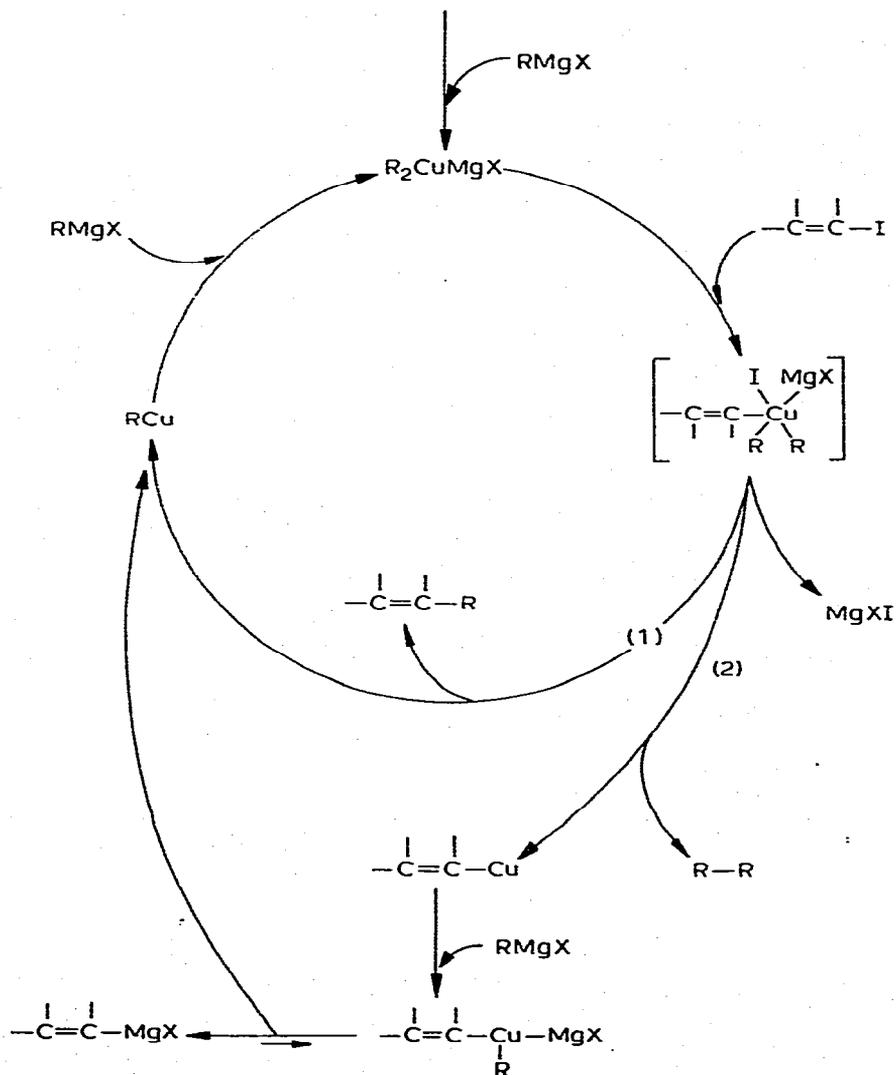
- La voie 2 explique de plus l'apparition des produits de couplage $R-R$, surtout lorsque R est primaire, observée expérimentalement et qui accompagne la réaction d'échange halogène-métal. Avec des magnésiens secondaires et tertiaires il se forme plutôt $R(H)$ et $R(-H)$. Un tel mécanisme par addition oxydante est d'autant plus probable qu'il a été démontré pour la réaction des dialkylcuprates (composés de même configuration électronique que les dialkylcuprates) [20,21], avec des halogénures d'alkyle.

De plus, il s'apparente beaucoup au mécanisme des esters α,α -dichlorés récemment décrits [18,19]. Nous proposons le cycle catalytique montré dans le Schéma 1.

Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons mis au point, pour les iodures vinyliques, un nouveau type de substitution faisant appel à l'emploi catalytique de sels de cuivre.

SCHEMA 1



Cette réaction donne accès, avec de bons rendements, à de nombreux types d'oléfines di- ou trisubstituées stéréospécifiquement. De nombreux magnésiens primaires, secondaires et tertiaires se prêtent à la réaction.

Les résultats obtenus en catalyse complètent ceux des réactions stoechiométriques, récemment décrites [22], qui ne permettent que l'emploi d'organo-cuivreux thermiquement stables.

Partie expérimentale

La recherche et la caractérisation des isomères géométriques ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire SE 30 de 50m et par RMN sur un appareil JEOL MH 100.

Certains produits de référence ont été obtenus par alkylation de vinylcuivres selon [23].

Des mélanges d'isomères (environ 50/50) ont été aisément obtenus par échange halogène—métal d'un iode vinylique par un organolithien primaire dans l'éther à température ambiante et en laissant l'organométallique formé réagir lentement avec l'iode d'alkyle engendré par l'échange.

Les alcènes trisubstitués isomères *E* et *Z* ont toujours été séparés sur la colonne capillaire utilisée.

(1) Mode opératoire général

Les iodoalcènes ont été préparés selon [23].

Le catalyseur est du tetrachlorure de cuivre et de lithium (CuCl_4Li_2), en solution (0.1 M) dans le THF.

A 0.030 mol d'iode vinylique et 3% de catalyseur dans 80 ml de THF on ajoute goutte à goutte à -20°C , 0.042 mol d'organomagnésien (1.5 N) préparé dans l'éther ou le THF. La coloration initialement orangée du milieu évolue généralement vers une teinte verte ou bleutée. Après 1 h d'agitation à cette température, la réaction est soit terminée (organomagnésiens secondaire et tertiaire), soit nécessite un réchauffement du milieu à $+10$, $+20^\circ\text{C}$ pendant 4 à 10 h. jusqu'à la totale consommation de l'iode vinylique (réaction suivie en CPV). On dilue alors, à 20°C , par une solution saturée de chlorure d'ammonium. On extrait la phase aqueuse au pentane, la phase organique récupérée est séchée (MgSO_4), concentrée et distillée. Outre l'alcène de synthèse, décrit ci-dessous, on obtient deux faibles fractions: en tête l'alcène terminal de réduction $\text{R}(\text{R}')\text{C}=\text{CH}_2$ et en queue, les diènes de couplage symétrique. Ces deux fractions n'ont été étudiées que dans le cas $\text{R} = \text{Bu}$ $\text{R}' = \text{Et}$.

(2) Synthèse d'alcènes

Ethyl-5 décène-5 (E). Le produit a été préparé à partir de l'iodo-1 éthyl-2 hexène-1 (*E*) et de $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$. Rdt. 73.5%. Eb. $82^\circ\text{C}/11$ mmHg. n_D^{20} 1.4368. (Trouvé: C, 85.60; H, 14.40. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ calc.: C, 85.63; H, 14.37%.) IR (NaCl): 1660, 840 ($\text{C}=\text{CH}-$) cm^{-1} . RMN (CCl_4 , TMS): δ 5.00 ppm (t, 1H, =CH).

On isole en outre 0.7 g d'éthyl-2 hexène-1, Eb. $28-30^\circ\text{C}/14$ mmHg, identique (CPV, IR, RMN) à un échantillon authentique [25]; et, d'autre part, les diéthyl-5,8 dodécadiènes-5,7 (0.17 g), Eb. $130-135^\circ\text{C}/15$ mmHg, présentant deux pics en CPV (SE 30, 3 m). Nous avons décrit [23] les deux isomères *E,E* et *Z,Z* de cet hydrocarbure qui correspondent aux deux pics observés. Le signal de l'isomère *E,Z* doit être présent et confondu avec l'un des précédents. Etant donné le très faible rendement nous n'avons pas poussé la séparation plus avant. RMN: δ CH 5.90—5.95 ppm (s large).

Ethyl-5 undécène-5 (E). Ce produit a été obtenu en faisant réagir l'iodo-1 éthyl-2 hexène-1 (*E*) et $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{MgBr}$. Rdt. 70%. Eb. $97^\circ\text{C}/12$ mmHg. n_D^{20} 1.4380. (Trouvé: C, 85.62; H, 14.38. $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$ calc.: C, 85.63; H, 14.37%.) IR (NaCl):

1665, 860 (HC=C) cm^{-1} . RMN (CCl_4 , TMS): δ 5.02 ppm (t, 1H, =CH).

Ethyl-4 méthyl-2 octène-3 (E). Ce produit a été préparé à partir de l'iodo-1 éthyl-2 hexène-1 (*E*) et de $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$. Rdt. 70.5%. Eb. $57^\circ\text{C}/12$ mmHg. n_D^{20} 1.4292. (Trouvé: C, 85.69; H, 14.31. $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$ calc.: C, 85.63; H, 14.37%.) IR (NaCl): 1660, 850 (C=CH) cm^{-1} . RMN (CCl_4 , TMS): δ 4.85 ppm (d, 1H, =CH).

Ethyl-4 diméthyl-2,2 octène-3 (E). Ce composé a été préparé par réaction entre l'iodo-1 éthyl-2 hexène-1 (*E*) et $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$. Rdt. 70%. Eb. $68^\circ\text{C}/12$ mmHg. n_D^{20} 1.4362. (Trouvé: C, 85.57; H, 14.43. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ calc.: C 85.63; H, 14.37%.) IR (NaCl): 1650, 840 (C=CH) cm^{-1} . RMN (CCl_4 , TMS): δ 5.06 (s, 1H, =CH), 2.14 (q, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{}$, J 8 Hz), 1.10 ppm (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$).

Ethyl-3 heptène-2 (E). Ce produit résulte de l'action de CH_3MgBr sur l'iodo-1 éthyl-2 hexène-1 (*E*). Rdt. 80%. Eb. $75^\circ\text{C}/80$ mmHg. n_D^{20} 1.4265. (Trouvé: C, 85.55; H, 14.45. C_9H_{18} calc.: C, 85.63; H, 14.37%.) IR (NaCl): 1670, 830 (C=CH) cm^{-1} . RMN (CCl_4 , TMS): 5.10 (q, 1H, =CH), 1.80–2.15 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 1.55 ppm (d, 3H, =CHCH₃, J 6 Hz).

Ethyl-5 nonadiène-1,4 (E). Ce composé a été préparé à partir de l'iodo-1 éthyl-2 hexène-1 (*E*) et de $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgBr}$. Rdt. 70%. Eb. $64^\circ\text{C}/12$ mmHg (Lit. [23] Eb. $66\text{--}67^\circ\text{C}/15$ mmHg). n_D^{20} 1.4410. IR (NaCl): 1640, 990, 910, 840 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$ et $\text{C}=\text{CH}$) cm^{-1} . RMN (CCl_4 , TMS): 4.70–5.90 (m, 4H, =CH), 2.69 (t, 2H, =CCH₂C=), 1.80–2.20 ppm (m, 4H, =CCH₂C=).

Ethyl-6 décadiène-1,5 (E). Ce produit a été obtenu à partir de l'iodo-1 éthyl-2 hexène-1 (*E*) et de $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{MgBr}$. Rdt. 64%. Eb. $84^\circ\text{C}/12$ mmHg. n_D^{20} 1.4475 (Trouvé: C, 86.59; H, 13.41. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ calc.: C, 86.67; H, 13.33%.) IR (NaCl): 1640, 990, 910, 840 ($\text{CH}=\text{CH}_2$ et $\text{C}=\text{CH}$) cm^{-1} . RMN (CCl_4 , TMS): 4.75–5.95 (m, 4H, =CH), 1.80–2.20 ppm (m, 8H, =CCH₂–).

Ethyl-5 méthyl-2 nonadiène-2,4 (E). Ce composé a été préparé à partir de l'iodo-1 éthyl-2 hexène-1 (*E*) et de $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHMgBr}$. Il a été obtenu souillé d'impuretés. Rdt. 50%. Eb. $85^\circ\text{C}/12$ mmHg. IR (NaCl): 1660, 855 (C=C) cm^{-1} . RMN: (CCl_4 , TMS): 5.70 (m, 2H, =CH), 1.80–2.15 (m, 4H, =CCH₂–), 1.68 ppm (d, 6H, =CCH₃).

Tridécène-5 (Z). Ce composé a été préparé par réaction entre l'iodo-1 nonène-1 (*Z*) et $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$. Rdt. 73%. Eb. $104^\circ\text{C}/12$ mmHg. n_D^{20} 1.4362. (Trouvé: C, 85.55; H, 14.45. $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$ calc.: C, 85.63; H, 14.37%.) IR (NaCl): 1660 (C=C) cm^{-1} . RMN (CCl_4 , TMS): δ 5.26 (t, 2H, =CH), 1.80–2.15 ppm (m, 4H, =CCH₂–).

Phényl-1 méthyl-3 pentène-2 (Z). Ce produit est le résultat de l'action de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$ sur l'iodo-1 méthyl-2 butène-1 (*Z*). Rdt. 53%. Eb. $92^\circ\text{C}/12$ mmHg. n_D^{20} 1.5110. (Lit. [23] Eb. $96\text{--}97^\circ\text{C}/13$ mmHg, n_D^{20} 1.5110.) IR (NaCl): 1665, 855 (C=C), 1605, 1495 (Ph) cm^{-1} RMN (CCl_4 , TMS): δ 7.02 (m, 5H, C_6H_5), 5.28 (t, 1H, =CHCH₂–, J 8 Hz), 3.24 (d, 2H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ –), 2.06 (q, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{}$, J 8 Hz), 1.69 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 0.99 ppm (t, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{}$).

(3) Echange halogène–métal

Ce phénomène a été mis en évidence avec l'iodo-1 éthyl-2 hexène-1 (*E*) par carbonatation du magnésien vinylique engendré.

A 0.030 mol d'iodure vinylique et 3% de catalyseur dans 80 ml de THF on ajoute rapidement à $+20^\circ\text{C}$, 0.045 mol de chlorure d'isopropylmagnésium. Après 30 min d'agitation à cette température la CPV indique que l'iodure de départ est totalement consommé. On introduit alors à 0°C et pendant 30 min

un courant de CO_2 dans le milieu réactionnel. On hydrolyse ensuite par une solution d'acide chlorhydrique (2 N) et l'on extrait au pentane. La phase organique est alors lavée par plusieurs portions d'une solution de soude (2 N), séchée, concentrée et distillée permettant d'obtenir de l'éthyl-4 méthyl-2 octène-2 (E). Rdt. 62%.

La phase aqueuse sodique est acidifiée à l'acide chlorhydrique (5 N) puis extraite au pentane. La phase organique résultante est séchée, concentrée sous vide. Le produit obtenu par distillation est l'acide éthyl-3 heptène-2 oïque (E). Rdt. 38%. Eb. $134^\circ\text{C}/11\text{ mmHg}$ identique à un échantillon authentique [24].

(4) Réduction par le cuivre métallique

Butyl-2 hexène-1. A 0.005 mol de bromure cuivreux dans 50 ml de THF, on ajoute à -40°C 0.005 mol de bromure d'éthylmagnésium (2 N) dans l'éther. Après 1 h à cette température le milieu est réchauffé et maintenu 3 h à $+25$, $+30^\circ\text{C}$. On additionne ensuite dans un premier temps 0.050 mol d'iodo-1 butyl-2 hexène-1 puis 0.060 mol de bromure d'éthylmagnésium à température ambiante. On constate un échauffement du milieu jusqu'à $+40$, $+45^\circ\text{C}$. Après 1 h d'agitation, on hydrolyse avec une solution aqueuse de chlorure d'ammonium et on extrait la phase aqueuse au pentane. La phase organique est séchée, concentrée et distillée, on isole le butyl-2 hexène-1. Rdt. 75%. Eb: $68-70^\circ\text{C}/30\text{ mmHg}$. n_D^{20} 1.4272 (lit. [25]: n_D^{20} 1.4282). IR (NaCl): 3080, 1660, 890 ($\text{C}=\text{CH}_2$) cm^{-1} . RMN (CCl_4 , TMS): 4.62 (s, 2H= CH_2), 1.98 ppm (t, 4H, = CCH_2), et 1.0 g de di-butyl-5,8 dodecadiène-5,7. Eb. $170^\circ\text{C}/8\text{ mmHg}$ identique (CPV, IR, RMN) à un échantillon authentique [23].

(5) Réaction de substitution avec les organolithiens

Les deux essais mentionnés, en catalyse, avec le butyllithium et le méthyllithium ont permis de préparer respectivement:

- à partir de l'iodo-1 éthyl-2 hexène-1 (E) de l'éthyl-5 décène-5 (E). Rdt. 78%.
- à partir de l'iodo-1 éthyl-2 méthyl-4 pentène-1 (Z) de l'éthyl-4 méthyl-2 hexène-4 (Z). Rdt. 62%. Eb. $58^\circ\text{C}/45\text{ mmHg}$. n_D^{20} 1.4240 IR (NaCl): 1670—830 ($\text{C}=\text{CH}$) cm^{-1} . RMN (CCl_4 , TMS): 5.16 (q, 1H, =CH), 1.54 ppm (d, 3H, = CHCH_3 , J 6 Hz).

Bibliographie

- 1 M.S. Karasch et C.F. Fuchs, J. Amer. Chem. Soc., 65 (1943) 504.
- 2 C.B. Linn et C.R. Noller, J. Amer. Chem. Soc., 58 (1936) 816.
- 3 V.D. Parker et C.R. Noller, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 1110 et 1112.
- 4 M. Tamura et J.K. Kochi, Synthesis, (1971) 303.
- 5 M. Tamura et J.K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 1483.
- 6 M. Tamura et J.K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 1485.
- 7 M. Tamura et J.K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 1487.
- 8 S.M. Neumann et J.K. Kochi, J. Org. Chem., 40 (1975) 599.
- 9 H. Felkin et G. Swierczewski, Tetrahedron, 31 (1975) 2735 et références.
- 10 J.F. Normant, A. Commerçon, G. Cahiez et J. Villéras, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 278 (1974) 967.
- 11 M. Tamura et J.K. Kochi, J. Organometal. Chem., 42 (1972) 205.
- 12 D.E. Applequist et D.F. O'Brien, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 743.
- 13 H.J.S. Winkler et H. Winkler, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 964 et 969.
- 14 J. Millon, R. Lorne et G. Linstrumelle, Synthesis, (1975) 434.
- 15 A. Commerçon, Thèse, Paris, 1976, CNRS no A.O. 12780.

- 16 G.M. Whitesides, W.F. Fischer, Jr., J. San Filippo, Jr., R.W. Bashe et H.O. House, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 4871.
- 17 J. Villieras, J.R. Disnard, D. Masure et J.F. Normant, *J. Organometal. Chem.*, **57** (1973) C95.
- 18 J. Villieras, J.R. Disnard et J.F. Normant, *J. Organometal. Chem.*, **81** (1974) 281.
- 19 H. Normant, *J. Organometal. Chem.*, **100** (1975) 189.
- 20 M. Tamura et J.K. Kochi, *J. Organometal. Chem.*, **40** (1972) C81.
- 21 M. Tamura et J.K. Kochi, *J. Organometal. Chem.*, **64** (1974) 411.
- 22 A. Commerçon, J.F. Normant et J. Villieras, *J. Organometal. Chem.*, **93** (1975) 415.
- 23 J.F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit et J. Villieras, *J. Organometal. Chem.*, **77** (1974) 269.
- 24 J.F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit, J. Villieras, *J. Organometal. Chem.*, **77** (1974) 281.
- 25 M. Bourgain, Thèse, Paris, 1972.
- 26 G. Köbrich et H.R. Merkle, *Chem. Ber.*, **99** (1966) 1782.