

**SYNTHESE DE COMPOSES CYCLOPROPANIQUE PAR ACTION
 D'ORGANOZINCQUES α - ET α,γ -ETHYLENIQUES SUR LES
 HALOGENURES D'ALCOYLE α -ACETYLENIQUES. EXTENSION A
 D'AUTRES COMPOSES α -ACETYLENIQUES FONCTIONNELS ***

F. BERNADOU et L. MIGINIAC *

*Laboratoire de Synthèse Organique, Groupe de Recherche de Chimie Organique, Université
 de Poitiers, 86022 Poitiers (France)*

(Reçu le 2 juillet 1976)

Summary

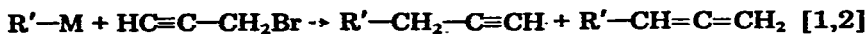
The organozinc compound $R-CH=CH-CH_2-ZnBr$ ($R = H, CH_3, C_2H_5, C_6H_5, CH_2=CH$) reacts with terminal α -acetylenic halides to give *gem*-disubstituted cyclopropanes, in good yield. Similar results are obtained with the compounds $HC\equiv C-CH_2-A$, where A is a good leaving group ($OC_6H_5, N(R)_3$).

Résumé

L'action d'un excès d'organozincique $R-CH=CH-CH_2-ZnBr$ ($R = H, CH_3, C_2H_5, C_6H_5, CH=CH_2$) sur un halogénure α -acétylénique vrai conduit avec de bons rendements à un cyclopropane *gem*-disubstitué par des groupements alkyliques. La même propriété s'observe avec d'autres composés $HC\equiv C-CH_2-A$, lorsque A est un bon groupement partant ($OC_6H_5, N(R)_3$).

Introduction

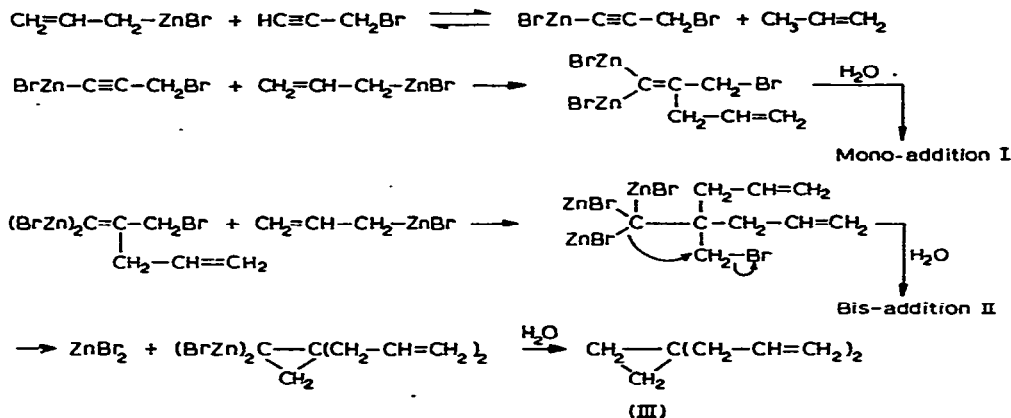
On sait que généralement un organométallique $R'M$ agit facilement sur un halogénure d'alcoyle α -insaturé en donnant une réaction de Würtz, par exemple:



Cependant, nous avons eu la surprise de constater dans la réaction ci-dessus, que lorsque l'organométallique est un organozincique α -éthylénique, utilisé en large excès, la réaction de Würtz n'intervient que très peu (10 à 15%) et il se produit une réaction conduisant uniquement à un cyclopropane *gem*-disubstitué, avec de bons rendements [3].

* Ce travail fait partie de la Thèse de F. Bernadou [18].

La réaction se déroule vraisemblablement, après métallation, par l'intermédiaire d'une mono-addition et d'une bis-addition sur la triple liaison [6,7], suivie d'une élimination 1,3:



Simultanément à nos recherches, quelques exemples d'obtention de dérivés cyclopropaniques à partir de composés acétyléniques tels que le diéthoxypropyne $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ont été signalés [4,5].

A. Action des organozinciques α et α,γ -éthyléniques sur les halogénures α -acétyléniques

I. Action du bromure d'allylzinc au sein du THF

(1) Action sur $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$. La réaction a lieu dès température ambiante et est nettement favorisée par l'emploi d'un excès de réactif organozincique (Tableau 1) le produit est facilement obtenu à l'état pur par distillation.

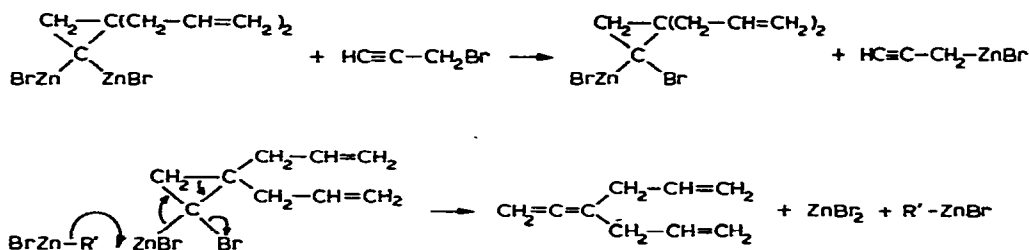
L'hypothèse de la formation d'un cyclopropane bis-métallé est confirmée par une réaction de deutérololyse au cours de laquelle nous avons isolé, avec un rendement de 73%, le composé: $\text{D}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array} \text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, le taux d'incorporation du deutérium étant de 100%, à la précision près de la RMN.

Remarques: (a) Nous avons observé dans les trois premiers cas (proportions 2/1), tout particulièrement lorsqu'on opère avec un long temps de contact des

TABLEAU I

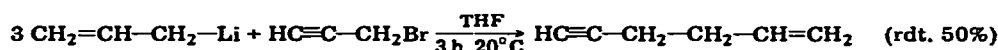
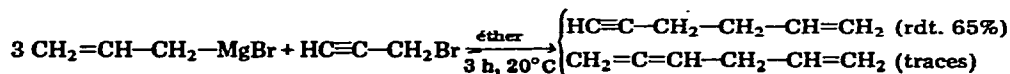
Proportions R'/M/halogénure	Conditions après addition à 20°C	Mono-add. I	Bis-add. II	Cyclopropane III (%)
2/2	1 h, 20°C	0	0	36
2/1	8 h, 20°C	0	0	35
2/1	24 h, 20°C	0	0	31
8/1	5 h, 20°C	0	0	32
4/1	5 h, 20°C	0	0	74

réactifs (24 h à 20°C), la formation d'un composé allénique (rdt. 15–18%) de structure $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2$; la formation d'un tel carbure à partir du cyclopropane bis-métallé pourrait se justifier de la manière suivante:

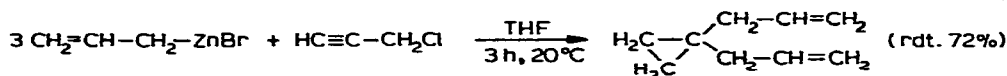


Un tel échange fonctionnel a déjà été remarqué entre un magnésien saturé et le bromure de propargyle, au sein du THF [1].

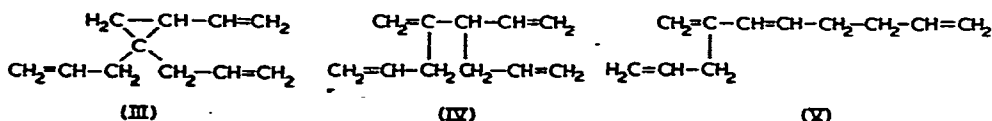
(b) Dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées dans le cas du bromure d'allylzinc, l'action du bromure d'allylmagnésium ou de l'allyllithium sur le bromure de propargyle ne conduit qu'au produit résultant d'une réaction de Würtz [2]:



(2) Action sur d'autres halogénures primaires acétyléniques vrais. Le chlorure de propargyle $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ conduit également au cyclopropane avec de bons rendements:



Le bromo-1 pentène-2 yne-4. $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ réagit également facilement avec le bromure d'allylzinc, mais compte tenu de la structure conjuguée de cet halogénure, les résultats observés sont un peu différents des résultats précédents; la réaction conduit essentiellement à un mélange de trois produits (Tableau 2), dont les structures se sont révélées être les suivantes:



Le produit III correspond à la cyclisation du produit de bis-addition du bromure d'allylzinc sur la triple liaison de l'halogénure selon le schéma réactionnel:

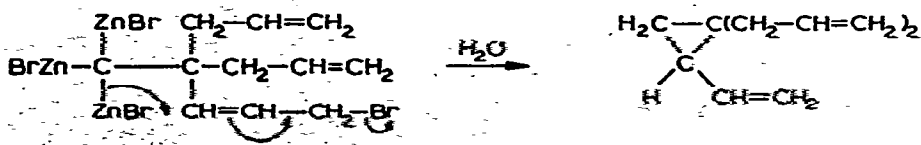
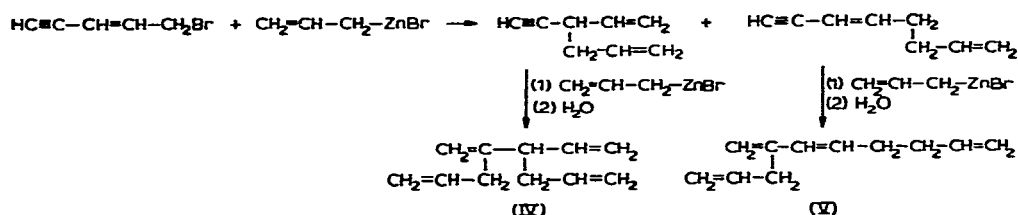


TABLEAU 2

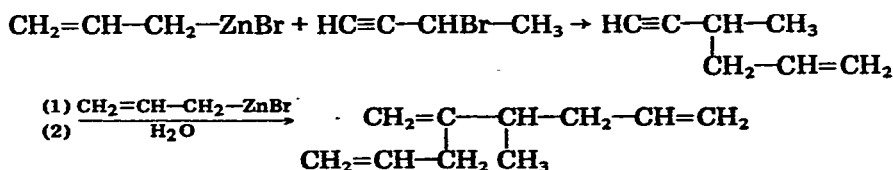
Proportions R'M/halogénure	Conditions après addition à 20°C	Rendements (%)		
		III	IV	V
3/1	THF, 15 h, 20°C	23	3	26
3/1	THF, 15 h, reflux (résidus importants)	4	3	24

IV et V résultent tous les deux d'une réaction de Würtz entre les deux réactifs avec transposition et sans transposition sur l'halogénure [8], suivie de l'addition d'une mole de bromure d'allylzinc à la triple liaison du carbure [6,7,16]:



La réaction avec ce bromure ényinique est très intéressante car elle permet d'obtenir le diallyl-1,1 vinyl-2 cyclopropane, difficile à préparer par d'autres méthodes.

(3) Action sur $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$. L'action du bromure d'allylzinc sur cet halogénure ne conduit pas au dérivé cyclopropanique comme avec le bromure de propargyle, mais au produit résultant d'une réaction de Würtz prépondérante, suivie de l'addition d'une mole de bromure d'allylzinc à la triple liaison du carbure acétylénique vrai obtenu [6,7]:

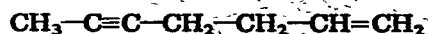


rdt. 39% (proportions 3/1, 3 h à 20°C)

rdt. 35% (proportions 3/1, 3 h à reflux)

Ces résultats, différents de ceux observés avec le bromure de propargyle, proviennent vraisemblablement du fait que l'addition sur la triple liaison (mono- et bis-addition) est empêchée ici par suite d'un encombrement stérique plus important.

(4) Action sur $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$. Dans ce cas également, l'action du bromure d'allylzinc (proportions 3/1) se traduit par une réaction de Würtz prépondérante, et comme il s'agit ici d'une liaison acétylénique substituée, le bromure d'allylzinc ne s'additionne pas au carbure formé [6,7]:



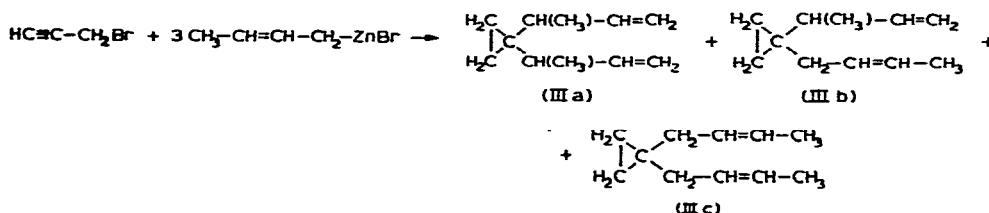
rdt. 15% (proportions 3/1, 24 h à 20°C); bromure récupéré: 50%.
rdt. 85% (proportions 3/1, 24 h reflux THF).

En résumé, l'action du bromure d'allylzinc sur les halogénures α -acétyléniques ne conduit à des composés cyclopropaniques que dans le cas d'un halogénure primaire acétylénique vrai.

Dans les autres cas, la réaction de Würtz attendue intervient de façon nettement majoritaire.

II. Action du bromure de crotylzinc sur $HC\equiv C-CH_2Br$

L'action d'un excès de bromure de crotylzinc sur le bromure de propargyle peut conduire en théorie à trois dérivés cyclopropaniques isomères:



En réalité, quelles que soient les conditions expérimentales utilisées, la réaction conduit presque exclusivement au cyclopropane IIIa pour lequel la réaction d'addition à la triple liaison a eu lieu avec transposition allylique totale au niveau de l'organozincique [3,5] (Tableau 3).

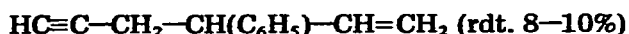
Nous n'avons pas observé la formation de produits résultant d'une réaction de Würtz, suivie ou non d'une addition à la triple liaison.

III. Action du bromure de cinnamylzinc sur $HC\equiv C-CH_2Br$

Nous observons là encore la formation majoritaire de dérivés cyclopropaniques (Tableau 4).

A noter ici la formation notable du cyclopropane de structure IIIb, dès température ambiante, son obtention étant sans doute favorisée parce qu'elle correspond à une structure moins encombrée et en même temps conjuguée.

On remarque aussi une faible intervention de la réaction de Würtz [8] qui conduit principalement au produit:



IV. Action du bromure de pentadiénylzinc sur $HC\equiv C-CH_2Br$

Nous observons ici encore la formation prépondérante de dérivés cyclopro-

TABLEAU 3

Proportions zincique/halogénure	Conditions après addition à 20°C	Rendements (%)			
		Global	IIIa	IIIb	IIIc
3/1	THF, 3 h, 20°C	75	93		7
4/1	THF, 3 h, 20°C	65	91	<1	8
4/1	THF, 3 h, reflux	75	91	<1	8

TABLEAU 4

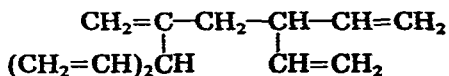
Proportions zincique/halogénure	Conditions après addition à 20° C	Rendements (%)			
		Global	IIIa	IIIb	IIIc
2.25/1	THF, 24 h, 20° C	62	77	22	<1
2.25/1	THF, 24 h, reflux (résidus importants)	35	47	52	<1

TABLEAU 5

Proportions zincique/halogénure	Conditions après addition à 20° C	Rendements (%)			
		Global	IIIa	IIIb	IIIc
2/1	THF, 24 h, 20° C	59	92	8	0
3/1	THF, 3 h, 20° C	80	93	7	0
3/1	THF, 24 h, 20° C	73	89	11	0
3/1	THF, 3 h, reflux	68	91	8	<1
3/1	THF, 24 h, reflux	71	65	32	3

paniques (Tableau 5), avec obtention notable de la structure IIIb lorsqu'on opère à reflux du solvant.

Il se forme également une faible quantité (<5%) de carbure résultant d'une réaction de Würtz [8], suivie de l'addition d'une mole d'organozincique à la triple liaison:



B. Extension de cette réaction à d'autres composés α -acétyléniques fonctionnels

Nous avons essayé d'étendre cette réaction à d'autres composés α -acétyléniques $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{A}$ possédant un groupement en α susceptible de s'éliminer facilement au cours d'une élimination 1,3.

I. Action du bromure d'allylzinc sur $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{A}$

(1) Action sur $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ [3]. La réaction, étudiée dans diverses conditions expérimentales, conduit assez difficilement au cyclopropane III, à côté d'une quantité importante de produits de mono-addition I et de bis-addition II (Tableau 6).

(2) Action sur $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OC}_6\text{H}_5$ [3]. Le groupement OC_6H_5 étant un meilleur groupement partant que le groupement OCH_3 , nous avons pensé pouvoir favoriser ainsi la formation de cyclopropane, ce qui s'est aisément vérifié (Tableau 7).

L'obtention du cyclopropane doit impliquer la formation d'intermédiaires et l'intervention d'un mécanisme analogues à ceux vus dans le cas du bromure de propargyle; en effet une réaction de deutérololyse a conduit là encore au cyclo-

TABLEAU 6

Proportions zincique/éther-oxyde	Conditions après addition à 20°C	Rendements (%)		
		I ^a	II ^b	III
2/1	THF, 8 h, 20°C	60	14	—
2/1	THF, 8 h, reflux	57	15	1
3/1	THF, 8 h, reflux	32	27	13

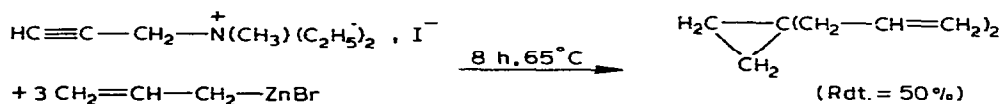
^a I, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$, ^b II, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$.

propane $\text{D}_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{---} \\ \diagdown \end{array} \text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, à côté de produit de mono-addition I

bis-deutéié et d'une faible quantité de produit de bis-addition tri-deutéié, le taux d'incorporation du deutérium étant de 100%, à la précision près de la RMN.

(3) Action sur $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Môme en opérant dans des conditions expérimentales très variées [3,9], l'action du bromure d'allylzinc sur des amines α -acétyléniques ne conduit qu'aux produits de monoaddition I et de bis-addition II, sans qu'il soit possible d'identifier un cyclopropane même à l'état de traces; ceci était d'ailleurs très peu probable, car la rupture d'une liaison carbone-azote est beaucoup plus difficile à réaliser que celle des liaisons vues précédemment: $\text{C}-\text{Br} > \text{C}-\text{OR} > \text{C}-\text{N}(\text{R})_2$.

(4) Action sur $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\dagger}{\text{N}}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{I}^-$. Contrairement au cas des groupements $\text{N}(\text{R})_2$, les groupements $\text{N}(\text{R})_3, \text{X}^-$ sont des bons groupements partants, et nous avons pu obtenir aisément le diallylcyclopropane III par la réaction:



II. Action du bromure de crotylzinc sur les éthers-oxydes α -acétyléniques vrais

Les résultats du Tableau 8 montrent que la formation de cyclopropanes III n'intervient notablement que dans le cas de $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OC}_6\text{H}_5$.

A noter que dans des conditions réactionnelles similaires, le composé cyclopropanique obtenu à partir du bromure de propargyle correspond en majorité à la structure IIIa (92% du mélange), alors qu'ici il correspond surtout à la structure IIIc (74% du mélange). Ceci est sans doute dû à un encombrement stérique plus prononcé du groupement OC_6H_5 , que du groupement Br, ce qui favorise la fixation du groupement crotyle sous la forme $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, au détriment de la structure $\text{CH}_3-\underset{|}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

(suite à la p. 32)

TABLEAU 7

Proportions zincique/éther-oxyde	Conditions après addition à 20°C	Rendements (%)		
		I	II	III
3/1	THF, 8 h, 20°C	59	2	30
3/1	THF, 8 h, reflux	13	1	87

TABLEAU 8

Proportions zincique/ HC≡CCH ₂ OR	Conditions après addition à 20°C	Monoaddition rdt. (%)			Bis-addition			Cyclisation rdt. (%)		
		Global			Global			Global		
		Ia	Ib	IIIc	Ia	Ib	IIIc	Ia	Ib	IIIc
OR=OCH₃										
2/1	THF, 8 h, 20°C	52	97	3	—	—	—	—	—	—
2/1	THF, 8 h, reflux	48	97	3	—	traces	—	—	—	—
3/1	THF, 8 h, reflux	46	92	8	—	traces	—	—	—	—
OR=OC₆H₅										
3/1	THF, 8 h, 20°C	98	100	0	—	—	—	—	—	—
3/1	THF, 8 h, reflux	76	98	7	—	—	16	25	1	74
3/1	THF, 24 h, reflux	47	90	10	—	—	30	82	1	67

TABLEAU 9

Proportions zincique/ HC≡CCH ₂ OR	Conditions après addition à 20°C	Monoaddition rdt. (%)			Bis-addition			Cyclisation rdt. (%)		
		Global			Global			Global		
		Ia	Ib	IIIc	Ia	Ib	IIIc	Ia	Ib	IIIc
OR=OCH₃										
2/1	THF, 24 h, 20°C	88	75	25	—	—	—	—	—	—
2/1	THF, 24 h, reflux	59	64	36	—	—	—	—	—	—
3/1	THF, 10 h, reflux	52	65	35	—	—	—	—	—	—
OR=OC₆H₅										
3/1	THF, 24 h, 20°C	70	55	45	—	—	—	—	—	—
3/1	THF, 8 h, reflux	39	47	53	—	—	30	9	27	64

TABLEAU 10

Proportions stœchiométrique HC=COH ₂ OR	Conditions après addition à 20°C	Monoaddition			Bis-addition			Cyclisation			
		rdt. (%)			rdt. (%)			rdt. (%)			
		Global	Ia	Ib	Global	Ia	Ib	Global	IIIa	IIIb	IIIc
OR=OCH₃											
2/1	THF, 24 h, 20°C	89	65	95	—	—	—	—	—	—	—
2/1	THF, 10 h, reflux	81	53	47	—	—	—	—	—	—	—
3/1	THF, 10 h, reflux	58	62	38	—	—	—	résidus importants			
OR=OC₆H₅											
3/1	THF, 24 h, 20°C	88	57	43	—	—	—	—	—	—	—
3/1	THF, 8 h, reflux	59	62	38	—	—	—	21	3	17	80
3/1	THF, 24 h, reflux	39	74	26	—	—	—	22	2	23	75

III. Action du bromure de cinnamylzinc sur les éthers-oxydes α -acétyléniques vrais

Les résultats obtenus (Tableau 9) sont analogues dans leur ensemble à ceux observés avec le bromure de crotylzinc.

Ici encore, le composé cyclopropanique correspond en large majorité à la structure IIIc, alors que pour des conditions réactionnelles analogues, le composé cyclopropanique obtenu à partir du bromure de propargyle correspond essentiellement aux structures IIIa et IIIb. Cependant, l'ensemble IIIb + IIIc semble davantage favorisé ici que dans le cas du bromure de crotylzinc, vraisemblablement à cause de l'obtention conjointe d'une conjugaison et d'un encombrement stérique moindre au niveau d'un ou de deux groupements $\text{CH}_2\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_5$.

IV. Action du bromure de pentadiénylzinc sur les éthers-oxydes α -acétyléniques vrais

Les résultats obtenus sont tout à fait semblables à ceux observés avec le bromure de cinnamylzinc (Tableau 10).

Conclusion

Plutôt que de donner lieu à la réaction de Würtz attendue, les organozinciques α - et α,γ -éthyléniques s'additionnent deux fois à la triple liaison des halogénures primaires α -acétyléniques vrais, et conduisent ensuite, par une réaction d'élimination 1,3, à des cyclopropanes *gem*-disubstitués par des groupements allyliques simples ou substitués. Cette réaction, facile à réaliser, présente un intérêt certain en synthèse organique.

On peut également obtenir des cyclopropanes à partir d'autres composés α -fonctionnels: $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{-A}$, lorsque A est un bon groupement partant (OC_6H_5 , $\text{N}(\text{R})_3$).

Partie expérimentale

Préparation des organométalliques α - et α,γ -éthyléniques, au sein du THF

$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-ZnBr}$ [1]; $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-ZnBr}$ [1]; $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CH}_2\text{-ZnBr}$ [8]; $\text{CH}_2=\text{CH-CH=CH-CH}_2\text{-ZnBr}$ [8]; $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-MgBr}$ (éther) [10]; $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{Li}$ [11,12].

Préparation des halogénures et autres composés α -acétyléniques vrais

$\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{Br}$ [1]; $\text{HC}\equiv\text{C-CHBr-CH}_3$ [2]; $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{Br}$ [1,2]; $\text{HC}\equiv\text{C-CH=CH-CH}_2\text{Br}$ [13]; $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{-OCH}_3$ [14]; $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{-OC}_6\text{H}_5$ [1]; $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, I^- [15].

Mode opératoire général

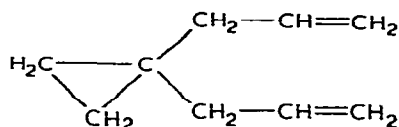
A 0.3 mol d'organométallique, on ajoute goutte à goutte 0.1 mol du composé acétylénique dilué dans un volume égal de THF anhydre. L'addition se fait en 15 min environ et la température du milieu réactionnel subit une élévation moyenne de 15 à 25°C (elle est plus faible dans le cas des zinciques de cinnamyle et de pentadiényle). On laisse sous agitation pendant 3 h à température ambiante ou bien on chauffe à reflux du solvant pendant plusieurs heures, puis on

traite par une solution glacée saturée en NH_4Cl . Après extraction, la phase organique est lavée par une solution saturée de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ puis par l'eau, et séchée sur K_2CO_3 . (Dans le cas des réactions avec $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OC}_6\text{H}_5$, l'ensemble des phases organiques est aussi lavé par une solution de soude à 10%, afin d'éliminer le phénol formé.) Les produits sont isolés par distillation sous pression réduite et, le cas échéant, purifiés par CPV préparative.

Produits obtenus

Nous ne donnerons ici que les caractéristiques physiques des cyclopropanes III obtenus dans ce travail et celles des carbures triéniques ou tétraéniques résultant de l'addition d'une mole d'organozincique aux carbures formés par réaction de Würtz. Les caractéristiques des produits de mono-addition I et de bis-addition II observés dans les réactions avec les éthers-oxydes et les amines seront décrits dans un autre mémoire. Les rendements sont calculés par rapport au substrat acétylénique (halogénure ou éther-oxyde) et sont tous indiqués dans les Tableaux de la partie théorique.

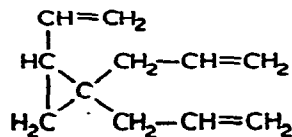
Cyclopropanes



Eb $71^\circ\text{C}/105\text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.4412. IR (cm^{-1}): 3080F*, 1640F, 995F, 910F ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1040f* (cycle cyclopropanique). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.30 (s, 4, CH_2-CH_2); 2.02 (d, 4, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$); 4.80–5.20 (m, 4, $=\text{CH}_2$); 5.40–6.20 (m, 2, $\text{CH}=\text{}$).

Dans le cas du produit deutéré, les caractéristiques sont les mêmes, sauf que dans le spectre RMN le singulet à 0.30 ppm correspond à 2 protons au lieu de 4.

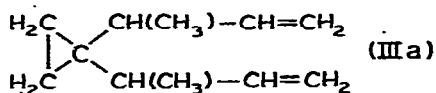
N.B. Carbure allénique correspondant $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2$. Produit isolé par CPV préparative (remplissage SE 30) de la fraction de distillation Eb. $67-73^\circ\text{C}/95\text{ mmHg}$ (39% de composé allénique, 61% de cyclopropane). n_D^{20} 1.4749. Analyse: tr.: C, 90.16; H, 10.05. C_7H_{12} calc.: C, 90.0; H, 10.0%. IR (cm^{-1}): 3090m, 1640m, 990F, 910F ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1960m, 845F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 2.50–2.90 (m, 4, CH_2); 4.50–4.80 (m, 2, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$); 4.80–5.30 (m, 4, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.40–6.20 (m, 2, $\text{CH}=\text{CH}_2$).



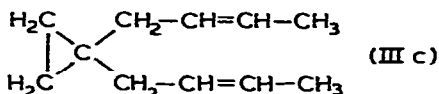
Il a été isolé par CPV préparative (remplissage Carbowax) de la fraction de distillation: Eb. $100-105^\circ\text{C}/80\text{ mmHg}$ (présent à 40%); n_D^{20} 1.4672. IR (cm^{-1}): 3080m, 1640m, 990m, 910F ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1030f (cycle). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.30–0.90 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{CH}-$); 1.15–1.60 (m, 1, CH_2-CH); 1.90–2.30 (m, 4,

* F, forte intensité; m, moyenne; f, faible.

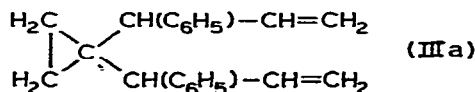
CH_2); 4.70–5.20 (m, 6, $=\text{CH}_2$); 5.30–6.10 (m, 3, $\text{CH}=\text{}$).



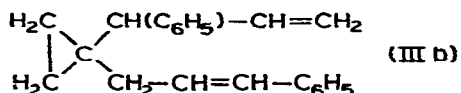
Eb. 99–100°C/82 mmHg; n_D^{20} 1.4571. IR (cm^{-1}): 3070m, 1635m, 995m, 910f ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1035f (cycle). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.30 (s, 4, CH_2-CH_2); 0.92 (d, 6, CH_3); 2.20 (quint., 2, CH); 4.80–5.15 (m, 4, $=\text{CH}_2$); 5.40–6.05 (m, 2, $\text{CH}=\text{}$).



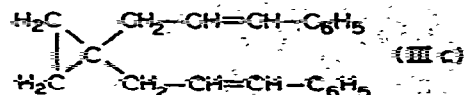
Ce produit a été isolé par CPV préparative (remplissage Carbowax) de la fraction de distillation Eb. 85–90°C/45 mmHg: IIIa: 25%, IIIc: 75%). Il correspond à un mélange d'isomères *trans-trans*, *cis-cis*, *cis-trans*. n_D^{20} 1.4560. IR (cm^{-1}): 3080m, 1640f ($\text{CH}=\text{CH}$); 965f ($\text{CH}=\text{CH}$ *trans*); 670m ($\text{CH}=\text{CH}$ *cis*); 1020m (cycle). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.25 (s, 4, CH_2-CH_2); 1.50–1.75 (m, 6, CH_3); 1.80–2.15 (m, 4, CH_2); 5.25–5.55 (m, 4, $\text{CH}=\text{CH}$).



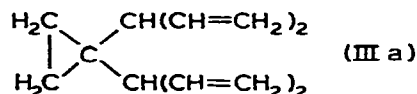
Il a été isolé par CPV préparative (remplissage SE 30) de la fraction de distillation Eb. 196–200°C/13 mmHg (contenant 80% du produit cyclopropanique). IR (cm^{-1}): 3080m (double), 1635m, 1000m, 915f ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1600f (C_6H_5); 1025m (cycle). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.30–0.60 (m, 4, CH_2-CH_2); 3.40–3.70 (m, 2, CH); 4.70–5.20 (m, 4, $=\text{CH}_2$); 5.40–6.20 (m, 2, $\text{CH}=\text{}$); 6.90–7.40 (m, 10, C_6H_5).



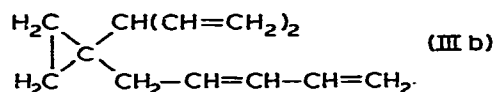
Il a été isolé par CPV préparative (remplissage SE 30) de la fraction de distillation Eb. 160–168°C/0.5 mmHg (47% du composé IIIa précédent, 33% de ce composé, IIIb 20% de carbures de doublement). Analyse: tr.: C, 91.72; H, 8.07. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}$ calc.: C, 91.97; H, 8.03%. IR (cm^{-1}): 3080m (double), 1635f, 995f, 915f ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1600m (C_6H_5); 965f ($\text{CH}=\text{CH}$ *trans*); 1030f (cycle). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.30–0.65 (m, 4, CH_2-CH_2); 2.0–2.20 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$); 3.37 (d, 1, CH); 4.80–5.20 (m, 2, $=\text{CH}_2$); 5.50–6.40 (m, 3, $\text{CH}=\text{}$ et $\text{CH}=\text{CH}$); 7.0–7.40 (m, 10, C_6H_5).



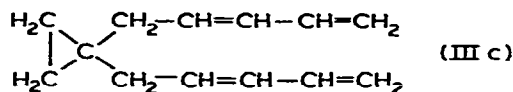
Il a été isolé par CPV préparative (remplissage SE 30) de la fraction de distillation Eb. 187–192°C/1 mmHg (70% de ce composé IIIc, 30% de IIIa et IIIb). IR (cm⁻¹): 3080m (double), 3020m, 1640f, 960F (CH=CH *trans*); 1600m (C₆H₅); 1020f (cycle). RMN (CCl₄, δ, ppm): 0.35 (s, 4, CH₂-CH₂); 2.15 (d, 4, CH₂-CH=); 5.80–6.50 (m, 4, CH=CH); 7.0–7.40 (m, 10, C₆H₅). La structure est principalement *trans-trans* d'après le spectre RMN [17].



Eb. 120–122°C/80 mmHg; n_D^{20} 1.4799. Analyse: tr.: C, 89.62; H, 10.45. C₁₃H₁₈ calc.: C, 89.65; H, 10.35%. IR (cm⁻¹): 3080F, 1640m, 995F, 910F (CH=CH₂); 1040f (cycle). RMN (CCl₄, δ, ppm): 0.35 (s, 4, CH₂-CH₂); 2.95 (t, 2, CH); 4.75–5.30 (m, 8, =CH₂); 5.30–6.0 (m, 4, CH=).



Ce produit a été isolé par CPV préparative (remplissage carbowax) de la fraction de distillation Eb. 95–100°C/28 mmHg (IIIb: 23%, IIIc: 45%, impuretés: 32%). IR (cm⁻¹): 3085m, 1800f, 1635m (ép 1640), 1600f, 1000F, 950f, 910F (ép 900) (CH=CH₂ et CH=CH-CH=CH₂); 1030f (cycle). RMN (CCl₄, δ, ppm): 0.20–0.45 (m, 4, CH₂-CH₂); 2.0–2.35 (m, 2, CH₂); 2.55 (t, 1, CH); 4.75–5.30 (m, 6, =CH₂); 5.40–6.70 (m, 5, CH=).



Ce produit a été isolé en même temps que IIIb. n_D^{20} 1.5112. IR (cm⁻¹): 3090m (double), 3020F, 1800m, 1650m, 1600m, 1000F, 950F, 900F (CH=CH-CH=CH₂); 1040f (cycle). RMN (CCl₄, δ, ppm): 0.30 (s, 4, CH₂-CH₂); 2.05 (d, 4, CH₂); 4.80–6.70 (m, 10, H éthyléniques).

Carbures triéniques ou tétraéniques



Il a été isolé par CPV préparative (remplissage SE 30) de la fraction de distillation Eb. 95–100°C/87 mmHg (produit présent à 14%). IR (cm⁻¹): 3085m, 1635m (double), 995m, 915F (CH=CH₂); ép. 895 (=CH₂). RMN (CCl₄, δ, ppm): 2.25 (t, 2, CH-CH₂-CH=); 2.50–2.90 (m, 3, CH et CH₂-CH=); 4.70–5.30 (m, 8, =CH₂); 5.30–6.10 (m, 3, CH=).



Il a été purifié par CPV préparative (remplissage SE 30) de la fraction de distillation: Eb. 106–108°C/87 mmHg (pur à 86%); n_D^{20} 1.4835. IR (cm⁻¹): 3080m, 1640m, 1605m, 995m, 910F (CH=CH₂); 965F (CH=CH *trans*); 890m (=CH₂).

RMN (CCl_4 , δ , ppm): 2.10–2.30 (m, 4, $(\text{CH}_2)_2$); 2.90 (d, 2, $=\text{C}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}=\text{}$); 4.70–5.30 (m, 6, $=\text{CH}_2$); 5.40–6.30 (m, 4, $\text{CH}=\text{}$ et $\text{CH}=\text{CH}$).

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

Eb. $77^\circ\text{C}/15\text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.4470. IR (cm^{-1}): 3080m, 1640m (ép. 1635), 992m, 910F ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 895m ($=\text{CH}_2$). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 1.00 (d, 3, CH_3); 1.70–2.50 (m, 3, $\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$); 2.73 (d, 2, $=\text{C}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}=\text{}$); 4.70–5.30 (m, 6, $=\text{CH}_2$); 5.30–6.20 (m, 2, $\text{CH}=\text{}$).

Bibliographie

- 1 M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, 1 (1956) 161; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 974.
- 2 L. Miginiac, *Ann. Chim.*, 6 (1962) 1071.
- 3 F. Bernadou et L. Miginiac, *C.R. Acad. Sci. C*, 280 (1975) 1473.
- 4 Y. Frangin et M. Gaudemar, *C.R. Acad. Sci. C*, 278 (1974) 885.
- 5 M. Gaudemar et Y. Frangin, *C.R. Acad. Sci. C*, 280 (1975) 1389.
- 6 M. Gaudemar, *C.R. Acad. Sci. C*, 273 (1971) 1669.
- 7 F. Bernadou et L. Miginiac, *C.R. Acad. Sci. C*, 276 (1937) 1645.
- 8 L. Miginiac, Ph. Miginiac et Ch. Prevost, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 2485.
- 9 C. Nivert, B. Mauze et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) 69.
- 10 W.G. Young, J.F. Lane, A. Loshokoff et S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59 (1937) 2441.
- 11 J.J. Eisch et A.M. Jacobs, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2145.
- 12 Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 4156.
- 13 H.B. Henbest, E.R.H. Jones et I.M.S. Walls, *J. Chem. Soc.*, (1950) 3646.
- 14 R. Couffignal, M. Gaudemar et P. Perriot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 3909.
- 15 Selon G. Courtois et L. Miginiac, *C.R. Acad. Sci. C*, 273 (1971) 68.
- 16 B. Mauze, G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 309.
- 17 F. Gerard et Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 2527.
- 18 F. Bernadou, Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Poitiers, 18 mars 1976 (A.O. CNRS 12 334).