

ACTION DES ORGANOMAGNESIENS SUR LES ALCOOLS ALLYLIQUES EN PRESENCE DE COMPLEXES DU NICKEL

I. SYNTHÈSE D'OLEFINES *

CLAUDE CHUIT, HUGH FELKIN, CLAUDE FRAJERMAN, GEORGES ROUSSI et GÉRARD SWIERCZEWSKI *

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette (France)
 (Reçu le 8 juillet 1976)

Summary

The reaction between Grignard reagents, RMgX ($\text{R} = \text{Me, Ph, PhCH}_2$), and allylic alcohols $\text{R}'\text{CH}=\text{CHC}(\text{OH})(\text{H})\text{R}''$, in the presence of catalytic amounts of $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$, leads to a mixture of olefins ($\text{R}'\text{CH}=\text{CHC}(\text{R})(\text{H})\text{R}'' + \text{R}'\text{C}(\text{R})(\text{H})\text{CH}=\text{CHR}''$). This reaction constitutes a route to compounds with a quaternary carbon atom attached to germinal vinyl and methyl groups; thus, 1-vinylcyclohexanol and MeMgBr afford 1-methyl-1-vinylcyclohexane as the major product.

The catalytic cycle probably involves π -allyl complexes of nickel, and intermediates with Ni-Mg bonds.

Résumé

L'action des réactifs de Grignard, RMgX ($\text{R} = \text{Me, Ph, PhCH}_2$), sur les alcools allyliques $\text{R}'\text{CH}=\text{CHC}(\text{OH})(\text{H})\text{R}''$, en présence de quantités catalytiques de $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$, conduit à des mélanges d'oléfines ($\text{R}'\text{CH}=\text{CHC}(\text{R})(\text{H})\text{R}'' + \text{R}'\text{C}(\text{R})(\text{H})\text{CH}=\text{CHR}''$). Cette réaction permet d'accéder facilement à des composés comportant un atome de carbone quaternaire porteur des groupes méthyle et vinyle géminés; par exemple, avec le vinyl-1 cyclohexanol et MeMgBr , le produit prédominant est le méthyl-1 vinyl-1 cyclohexane.

Elle a lieu très vraisemblablement suivant un cycle catalytique faisant intervenir des complexes π -allyliques du nickel, et des intermédiaires comportant une liaison Ni-Mg .

* Ce travail a fait l'objet de deux communications préliminaires [1,2].

Introduction

A l'exception des organomagnésiens allyliques [3], les réactifs de Grignard aliphatiques ou aromatiques sont, en général, sans action vis-à-vis des doubles liaisons carbone-carbone non activées [4]; en particulier, ils ne réagissent pas avec les alcools allyliques [5-7], mis à part, évidemment, la réaction avec l'hydrogène mobile de groupe hydroxyle*.

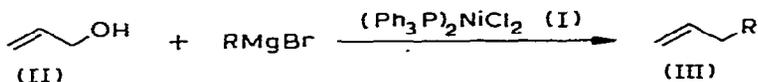
En revanche, en présence de quantités catalytiques de dichlorure de bis(triphénylphosphine)nickel (I), nous avons observé que l'action des réactifs de Grignard sur les alcools allyliques conduit à une nouvelle synthèse d'oléfines.

Dans ce mémoire, nous décrivons les réactions de réactifs de Grignard, RMgX, non réducteurs** (R = Me, Ph, PhCH₂), avec l'alcool allylique et divers alcools allyliques mono- et disubstitués. Ces réactions conduisent à des oléfines résultant du remplacement du groupe OH par le groupe R de l'organomagnésien. Nous décrivons dans un prochain mémoire les résultats que nous avons obtenus avec les réactifs de Grignard réducteurs; dans ce cas, on observe, en général, une hydrogénolyse des alcools allyliques.

Résultats et discussion

A. Influence de la structure de l'alcool

(1) *Alcool allylique.* 0.1 mol du complexe I, en suspension dans l'éther, réagit instantanément avec un excès (3 à 4 mol) de bromure de méthylmagnésium pour donner une solution brun-rouge. L'addition d'une mole d'alcool allylique II à cette solution conduit, en 1 h, à 0.91 mol de butène-1 (IIIa). L'oléfine est obtenue en solution dans l'éther par simple distillation du mélange réactionnel, sans hydrolyse. De même, le bromure de phénylmagnésium conduit à l'allylbenzène



(a) R = Me; (b) R = Ph; (c) R = PhCH₂

(IIIb) (0.68 mol en 1 h, 0.80 mol en 2 h). Avec le bromure de benzylmagnésium la réaction est plus lente: il faut 72 h de réaction pour obtenir 0.90 mol d'oléfine IIIc. Dans ces réactions, on constate la formation concomitante de cristaux incolores qui se déposent rapidement. Il s'agit, vraisemblablement, d'un étherate mixte d'oxyde et de bromure de magnésium, Mg₄Br₆O₄C₄H₁₀O [13a].

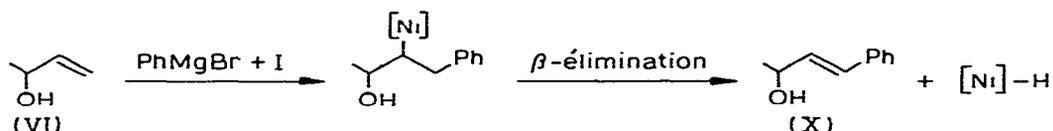
Comme on le voit, le milieu réactionnel n'est pas isomérisant: avec l'alcool allylique, on obtient toujours l'oléfine à double liaison terminale. Ceci est parti-

* Il existe toutefois des exemples de cyclisation d'organomagnésiens éthyléniques [8], acétyléniques [9] et alléniques [10]. L'addition d'halogénures d'alkylmagnésium secondaires et tertiaires sur l'octène-1, dans l'octène-1 au reflux [11], ainsi que l'addition d'halogénures d'alkylmagnésium sur la triple liaison d'amines propargyliques [12] ont été décrites récemment.

** Nous appelons réactifs de Grignard "non réducteurs", les réactifs de Grignard tels que les halogénures de méthyl-, phényl-, benzylmagnésium, qui ne possèdent pas d'atome d'hydrogène relativement mobile sur le carbone en β du magnésium.

culièrement remarquable dans le cas de la réaction avec le bromure de phénylmagnésium: on obtient de l'allylbenzène (IIIb) sans trace de propénylbenzène. Nous avons d'ailleurs vérifié que du butène-1 (IIIa) mis en présence d'un mélange de bromure de méthylmagnésium et de complexe I est récupéré sans trace des butènes-2 même après 24 h.

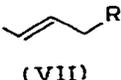
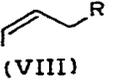
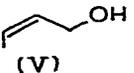
(2) *Alcools allyliques monosubstitués.* Dans les mêmes conditions que ci-dessus, les alcools crotyliques-*trans* (IV), -*cis* (V), et α -méthylallylique (VI) réagissent avec les bromures de méthyl- et phénylmagnésium pour conduire à des mélanges des oléfines VII, VIII et IX. Nos résultats sont rassemblés dans le Tableau 1. Dans un seul cas nous avons observé une réaction parallèle: à partir de l'alcool α -méthylallylique (VI) et du bromure de phénylmagnésium on obtient, à côté des oléfines, 39% de phényl-1 butène-1 ol-3 (X). Etant lui-même allylique, cet alcool aurait dû réagir avec le bromure de phénylmagnésium en excès. Comme on le verra plus loin (cf. alcools allyliques disubstitués), cette réaction a effectivement lieu mais elle est beaucoup plus lente que la réaction avec l'alcool α -mé-



thylallylique (VI); on comprend ainsi que l'on ait pu isoler l'alcool X. Il est possible que cet alcool résulte de l'addition d'une entité $[\text{Ni}]-\text{Ph}$ sur la double liaison de l'alcool VI, suivie d'une réaction de β -élimination. Ceci serait analogue aux réactions observées avec des complexes du palladium [13b].

TABLEAU 1

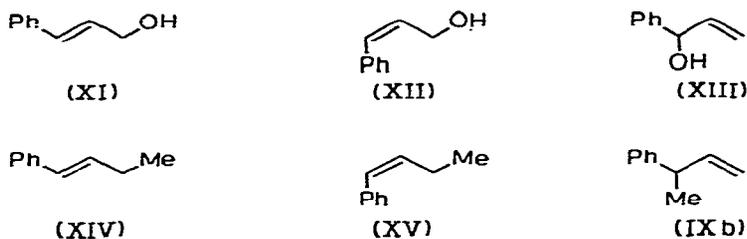
RENDEMENTS ET PROPORTIONS DES OLEFINES VII, VIII et IX (a, R = Me; b, R = Ph) OBTENUES PAR ACTION DES REACTIFS DE GRIGNARD, RMgX (R = Me OU Ph), SUR LES ALCOOLS CROTYLIQUES-*trans* (IV) ET -*cis* (V) ET L'ALCOOL α -METHYLALLYLIQUE (VI), EN PRESENCE DE $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ (I) ^a

Alcool	R	Rdt. ^b (%)	 (VII)	 (VIII)	 (IX)
 (IV)	Me	87	54.0	0	46.0
	Ph	>73	65.5	0.5	34.0
 (V)	Me	80	7.4	2.4	90.2
	Ph	>64	6.6	34.8	58.6
 (VI)	Me	82	29.4	1.8	68.8
	Ph	31 ^c	39.7	16.2	44.1

^a Les temps de réaction sont compris entre 4 et 20 h (voir partie expérimentale). ^b Les rendements marqués du signe > sont des rendements en produits isolés, les autres ont été déterminés par CPG. ^c On obtient aussi 39% d'alcool X (voir texte).

L'examen du Tableau 1 montre que les proportions des oléfines obtenues sont différentes pour chaque alcool, que ce soit avec le bromure de méthylmagnésium ou avec le bromure de phénylmagnésium. Ici aussi, nous avons vérifié que le milieu n'est pas isomérisant: un mélange des oléfines VIIIa et IXa mis en présence d'un mélange de bromure de méthylmagnésium et de complexe I est récupéré inchangé après 50 h. On constate de plus que les proportions des oléfines sont toujours très éloignées des proportions de ces oléfines à l'équilibre (proportions de VIIa, VIIIa et IXa à l'équilibre 61 : 30 : 9 *). En effet, ces réactions présentent, en général, une nette tendance à conduire de préférence aux oléfines IX à double liaison terminale (voir aussi, plus loin, les réactions avec les alcools XVII et XX), cette tendance étant plus marquée dans le cas du bromure de méthylmagnésium que dans celui du bromure de phénylmagnésium. On remarque aussi que les réactions mettant en jeu le bromure de phénylmagnésium fournissent beaucoup plus d'oléfines *cis* (VIII) que celles faites avec le bromure de méthylmagnésium.

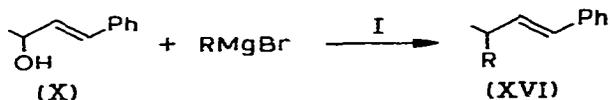
Par contre, à partir des alcools cinnamiques-*trans* XI et -*cis* XII, et α -phénylallylique XIII et du bromure de méthylmagnésium, en présence du complexe I, on obtient exclusivement l'oléfine conjuguée *trans* XIV, sans trace de l'oléfine *cis* XV, ni de l'oléfine à double liaison terminale IXb (rendements en oléfine XIV: 81% à partir de XI, 87% à partir de XII, 75% à partir de XIII).



La présence du groupe phényle dans les alcools allyliques de départ a donc une influence prépondérante sur le cours de la réaction; la conjugaison l'emporte sur la tendance à donner des oléfines à double liaison terminale constatée avec les alcools IV, V et VI.

(3) *Alcools allyliques disubstitués.* Les réactions avec ces alcools sont nettement plus lentes que les réactions avec les alcools monosubstitués, mais donnent des résultats analogues.

L'alcool X réagit avec les bromures de méthyl- et phénylmagnésium, en présence du complexe I pour conduire, respectivement, aux oléfines conjuguées XVIa et XVIb: ici aussi le groupe phényle oriente le cours de la réaction. Avec le bromure de méthylmagnésium, il faut 24 h, au reflux de l'éther, pour obtenir



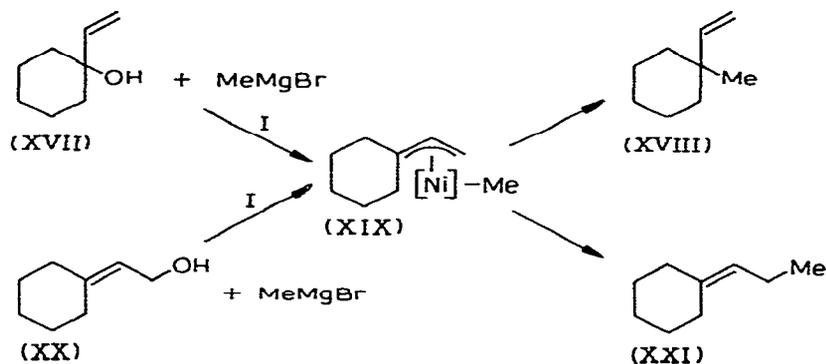
(a) R = Me; (b) R = Ph

* Calculées à partir des énergies libres de formation à 25°C [14].

l'oléfine XVIa avec un rendement de 74%. Avec le bromure de phénylmagnésium, la réaction est encore plus lente; après 10 jours au reflux de l'éther on n'obtient que 57% d'oléfine XVIIb et il reste de l'alcool de départ.

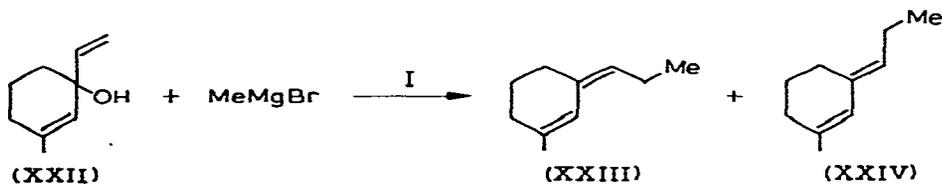
Avec le vinyl-1 cyclohexanol (XVII) et le bromure de méthylmagnésium on obtient, en 46 h dans le benzène au reflux, et avec un rendement de 64%, un mélange des oléfines XVIII et XXI dans lequel l'oléfine XVIII est le produit principal (XVIII/XXI 75 : 25) (cf. Schéma 1). Dans l'éther au reflux, cette réaction

SCHEMA 1



est extrêmement lente, elle n'est terminée qu'après 16 jours; dans ces conditions, les oléfines XVIII et XXI sont formées dans les proportions 78 : 22. Remarquons que l'oléfine XVIII comporte un atome de carbone quaternaire porteur des groupes méthyle et vinyle géminés, motif qui est caractéristique de certains composés terpéniques. On obtient les mêmes oléfines dans des proportions identiques (XVIII/XXI 73 : 27) à partir de l'alcool XX, mais dans ce cas la réaction est beaucoup plus lente; elle n'est pas terminée après 7 jours dans le benzène au reflux. Comme on le voit, on retrouve ici la tendance à donner des oléfines à double liaison terminale.

En revanche, l'alcool XXII et le bromure de méthylmagnésium conduisent, avec un rendement de 64% après 113 h de réaction dans l'éther au reflux, à un mélange des oléfines conjuguées XXIII et XXIV dans les proportions XXIII/XXIV 72 : 28. On voit que la réaction est très lente et qu'une double liaison a la même influence qu'un groupe phényle sur le déroulement de la réaction: la



conjugaison l'emporte sur la tendance à donner des oléfines terminales. D'autre part, l'alcool XXII étant doublement allylique, on aurait pu avoir également une réaction mettant en jeu la double liaison intracyclique. Nous n'avons observé

aucun produit provenant d'une telle réaction. Nous avons d'ailleurs constaté que le cyclohexène-2 ol-1 ne réagit pas avec les organomagnésiens dans les conditions décrites ici.

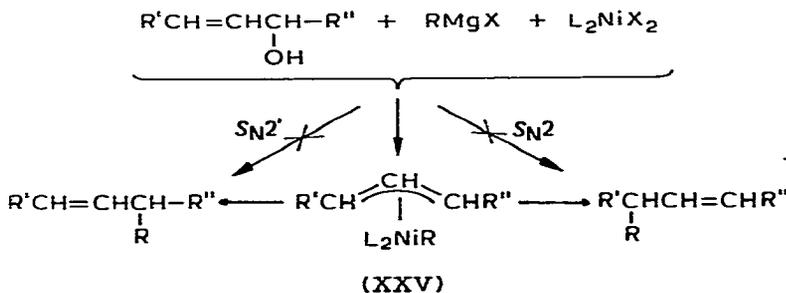
B. Influence des phosphines sur le cours de la réaction

Afin d'examiner l'influence des phosphines liées au nickel, nous avons utilisé du dichlorure de bis(triéthylphosphine)nickel, $(Et_3P)_2NiCl_2$, comme catalyseur de la réaction entre l'alcool α -méthylallylique (VI) et le bromure de méthylmagnésium. Comme avec le complexe I, nous avons obtenu un mélange des oléfines VIIa, VIIIa et IXa, mais dans des proportions notablement différentes, VIIa/VIIIa/IXa 55 : <1 : 45. On observe également que la réaction est beaucoup plus lente: après 20 h à 30°C elle n'est pas terminée, alors qu'avec le complexe I on obtient les oléfines VIIa, VIIIa et IXa avec un rendement de 82% après 4 h de réaction. Il apparaît donc que les proportions des oléfines et la durée de la réaction sont dépendantes de la nature des phosphines, et, en conséquence, au moins une phosphine doit rester coordonnée au nickel durant le cycle catalytique. Il est probable cependant, que les deux phosphines restent liées au nickel durant ce cycle catalytique. En effet, ces réactions entre alcools allyliques et organomagnésiens sont aussi catalysées par des complexes du nickel comportant des phosphines chélatantes, dichlorure de bis(diphénylphosphino)-1,2-éthanenickel, et dichlorure de bis(diphénylphosphino)-1,3-propanenickel, et la vitesse de ces réactions est sensiblement la même que celle de la réaction faite en présence du dichlorure de bis(diphénylméthylphosphine)nickel [15]. Or, la dissociation des phosphines bidentées est beaucoup plus difficile que celle des phosphines monodentées [16].

C. Intermédiaires π -allyliques du nickel

Ainsi que nous l'avons montré dans une communication préliminaire [2], un critère stéréochimique, se déduisant des proportions des oléfines formées dans les réactions entre les alcools méthylallyliques IV, V et VI et les bromures de méthyl- et phénylmagnésium (cf. Tableau 1), indique que ces réactions ont lieu exclusivement via des intermédiaires π -allyliques du nickel XXV, et non par une combinaison des processus S_N2 et S_N2' (Schéma 2).

SCHEMA 2



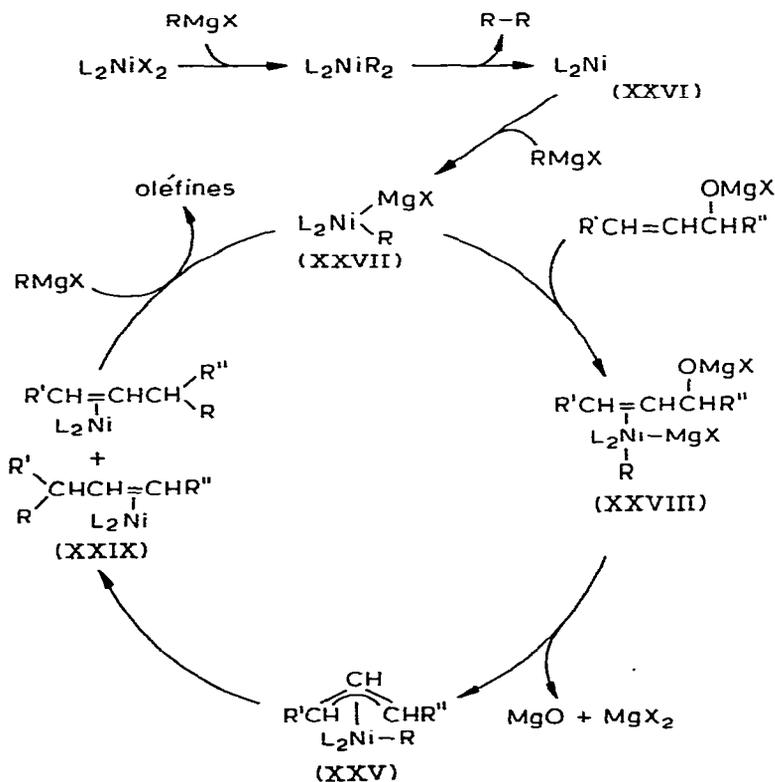
De même, les résultats obtenus avec le vinyl-1 cyclohexanol (XVII) et le cyclohexylidène-éthanol (XX) (cf. Schéma 1) sont compatibles avec un mécanisme faisant intervenir l'intermédiaire π -allylique du nickel XIX, commun aux deux

alcools. En effet, ceux-ci réagissent avec MeMgBr , en présence de I, pour conduire au même mélange des oléfines XVIII et XXI (XVIII/XXI 74 : 26). Ce résultat ne pourrait être que fortuit si les oléfines XVIII et XXI étaient formés par une combinaison de processus S_N2 et S_N2' .

D. Cycle catalytique

Nous proposons pour ces réactions le cycle catalytique figuré dans le Schéma 3.

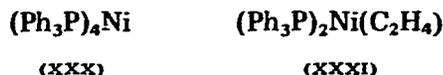
SCHEMA 3



L'action d'un excès d'un réactif de Grignard, $RMgX$, sur les complexes $(R'_3P)_2NiX_2$ est bien connue et mène, en général, aux complexes $(R'_3P)_2NiR_2$ [17,18a]; toutefois, ces composés sont le plus souvent instables, surtout quand $R' = Ph$. Une voie de décomposition de ces complexes est une réaction de couplage des deux groupes R. Il est d'ailleurs possible que cette réaction de couplage soit activée par la présence d'un excès de réactif de Grignard: en effet, une telle activation a été constatée avec les aluminiques [18b]. Dans notre cas, cette suite de réactions mènerait au complexe XXVI à 14 électrons et au carbure $R-R$.

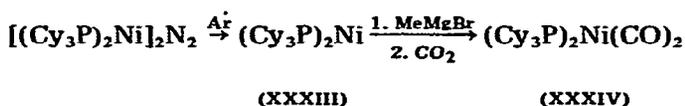
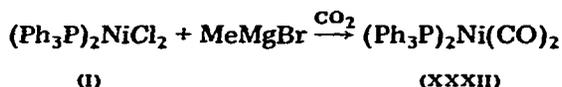
Nous avons effectivement constaté, d'une part, la formation d'éthane dans la réaction entre le complexe I et le bromure de méthylmagnésium, et, d'autre part,

que le tétrakis(triphénylphosphine)nickel (XXX) ou le bis(triphénylphosphine)-nickel (éthylène) (XXXI), qui sont de bons précurseurs du complexe XXVI [19], donnent des résultats extrêmement proches de ceux obtenus avec le complexe I.

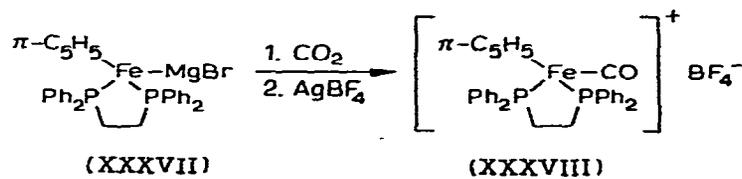
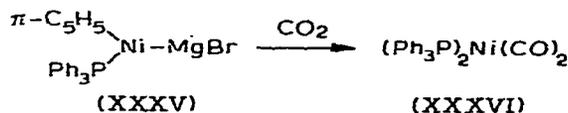


Ainsi, avec le bromure de méthylmagnésium, l'alcool α -méthylallylique (VI) conduit, en présence de XXX, à un mélange des oléfines VIIa, VIIIa et IXa dans les proportions VIIa/VIIIa/IXa 29 : 3 : 68, et l'alcool crotylique-*trans* (IV) conduit, en présence de XXXI, au mélange VIIa/VIIIa/IXa 52 : 0 : 48. Dans les deux cas, les résultats sont très proches de ceux obtenus avec le complexe I (cf. Tableau 1).

Le stade suivant serait l'addition oxydante du réactif de Grignard sur XXVI pour former le complexe XXVII comportant une liaison Ni—Mg. Nous avons tenté, sans succès, d'isoler cet "inorganomagnésien", mais il a été observé [20a] que les solutions obtenues par action du bromure de méthylmagnésium sur les complexes I et XXXIII*, réagissent avec l'anhydride carbonique pour conduire



aux composés carbonylés XXXII et XXXIV. Rappelons aussi qu'un certain nombre de complexes possédant une liaison métal de transition—magnésium ont été récemment préparés et il a été constaté qu'ils réduisent l'anhydride carbonique en oxyde de carbone. Ainsi, les complexes XXXV [20b] et XXXVII [21,22] réagissent avec l'anhydride carbonique pour conduire respectivement aux composés carbonylés XXXVI et XXXVIII, et des résultats analogues ont été obtenus avec des complexes comportant une liaison Mo—Mg [23] ou une liaison W—Mg [24].



* Cy = cyclohexyle.

La formation du complexe π -oléfinique XXVIII * avec l'alcoolate halogénomagnésien de l'alcool allylique mis en oeuvre, puis la rupture de la liaison C—O conduiraient alors au complexe π -allylique XXV.

Le transfert du groupe R à l'une ou l'autre des extrémités du système allylique mènerait ensuite aux complexes π -oléfiniques XXIX; puis, par action du réactif de Grignard en excès, les oléfines seraient libérées, et le complexe XXVII régénéré.

En général, la stabilité des complexes π -oléfiniques des métaux de transition décroît suivant le degré de substitution de la double liaison carbone-carbone: éthylène > oléfine monosubstituée > disubstituée, etc. (pour les complexes du nickel qui nous intéressent ici, voir [18c]). Ceci expliquerait qu'en l'absence d'autres phénomènes tels que la présence d'un groupe phényle dans l'alcool allylique de départ, nous obtenions, de préférence, les oléfines à double liaison terminale: voir, en particulier, les réactions avec les alcools XVII et XX (Schéma 1).

Conclusion

La nouvelle réaction catalytique que nous décrivons dans ce mémoire permet de préparer aisément des oléfines à partir d'alcools allyliques, avec formation d'une nouvelle liaison carbone-carbone; le catalyseur est aussi très facile à préparer. Elle permet d'accéder, notamment, à des composés comportant un atome de carbone quaternaire porteur des groupes méthyle et vinyle géminés.

L'ensemble de nos résultats suggère que cette réaction se déroule suivant un cycle catalytique faisant intervenir des intermédiaires π -allyliques du nickel, et des complexes comportant une liaison Ni—Mg.

Partie expérimentale

Tous les essais ont été faits à l'abri de l'air (soit sous atmosphère d'azote, soit à l'aide d'une rampe à vide) dans l'éther comme solvant, sauf mentions particulières. Les spectres infra-rouge (IR) ont été enregistrés dans le CS₂ ou le CCl₄ comme solvants; ceux de résonance magnétique nucléaire (RMN) sur des appareils à 60 MHz (solvant CCl₄; référence TMS). Les colonnes employées en chromatographie en phase gazeuse (CPG) sont les suivantes: A = squalane (95%)-Ucon polar 50 HB 5100 (5%), 3 m, 5% sur brique; B = polypropylène glycol 425, 2 m, 7% sur célite; C = β,β' -oxydipropionitrile, 6 m, 20% sur célite; D = β,β' -oxydipropionitrile, 3 m, 20% sur célite; E = polypropylène glycol 425, 1.6 m, 20% sur célite; F = silicone SE 30, 2 m, 20% sur célite; G = diglycérol (90%)-Carbowax 500 (10%), 5 m, 20% sur brique; H = polypropylène glycol 425, 0.9 m, 7% sur célite.

Les réactifs de Grignard ont été préparés dans l'éther, à partir de magnésium de qualité "pur nucléaire" (Sté Générale du Magnésium, Paris) et d'halogénures commerciaux distillés avant utilisation. Ils sont limpides et presque exempts de boues noirâtres.

* Dans une communication préliminaire [2], nous avons formulé ce complexe avec une liaison entre l'oxygène et le nickel: ceci s'est avéré peu probable. En effet, il a été montré depuis, dans notre laboratoire, que la rupture de la liaison C—O se fait, très vraisemblablement, avec inversion de la configuration de l'atome de carbone porteur du groupe hydroxyle [25].

Les produits de départ suivants ont été préparés par des méthodes déjà décrites: dichlorure de bis(triphénylphosphine)nickel (I) [26], alcool crotylique-*trans* (IV) [27] *, phényl-1 butène-1 ol-3 *trans* (X) [28], alcool cinnamique-*cis* (XII) [29], alcool α -phénylallylique (XIII) [30], vinyl-1 cyclohexanol (XVII) [31], cyclohexylidèneéthanol (XX) [32,33], dichlorure de bis(triphénylphosphine)nickel [34], bis(triphénylphosphine)nickel (éthylène) (XXXI) [35,36].

Le méthyl-3 vinyl-1 cyclohexène-2 ol (XXII) a été obtenu par action de chlorure de vinylmagnésium sur la méthyl-3 cyclohexène-2 one [37]; rdt. 82%. Eb. 81–82°C/15 mmHg; n_D^{25} 1.4909. (Trouvé: C 78.40; H 10.19. C₉H₁₄O calc.: C, 78.21; H, 10.21%.)

L'alcool crotylique-*cis* (V) et le tétrakis(triphénylphosphine)nickel (XXX) nous ont été fournis, respectivement, par le Dr. G. Georgoulis (Paris) et par le Dr. M.L.H. Green (Oxford); nous les remercions vivement.

Les autres produits de départ sont des produits commerciaux distillés avant utilisation.

Les produits de référence suivants ont été préparés par des méthodes décrites: phényl-1 butène-3 (IIIc) [38] phényl-1 butène-2 *trans* (VIb) [39], phényl-3 butène-1 (IXb) [39] (également préparé par réaction de Wittig à partir du bromure de triphénylméthylphosphonium [40] et du phényl-3 propionaldéhyde), phényl-1 butène-1 *trans* (XIV) [41], phényl-1 butène-1 *cis* (XV) [42].

Les autres produits de référence sont des produits commerciaux.

Action du bromure de méthylmagnésium sur l'alcool allylique II

A 446 mg de complexe I, on ajoute 10 ml de MeMgBr 2.73 M, puis 396 mg d'alcool II et maintient 1 h à environ 30°C. Après distillation à sec, on identifie et on dose par CPG dans le distillat (colonne A, méthode d'exaltation des pics) 348 mg de butène-1 (IIIa) sans trace des butènes-2.

Action du bromure de phénylmagnésium sur l'alcool allylique II

A 1.72 g de complexe I, on ajoute 50 ml de PhMgBr 1.86 M, puis 1.50 g d'alcool II, et maintient 2 h au reflux de l'éther. Après hydrolyse en versant dans une solution saturée glacée de NH₄Cl (il est important de verser la solution à hydrolyser dans la solution saturée glacée de NH₄Cl, l'addition inverse conduit à une isomérisation de l'allylbenzène en propénylbenzène), on obtient par distillation 2.43 g d'allylbenzène (IIIb) Eb. 56–57°C/23 mmHg, sans trace de propénylbenzène, identifié (IR, CPG) à un échantillon commercial.

Action du bromure de benzylmagnésium sur l'alcool allylique II

Dans un essai analogue effectué à partir de 946 mg de complexe I, 65 ml de PhCH₂MgBr 0.82 M, et 851 mg d'alcool II, on obtient, après 72 h, 1.75 g de phényl-1 butène-3 (IIIc) Eb. 75–76°C/24 mmHg, identifié (IR, CPG) à l'échantillon authentique.

Action du bromure de méthylmagnésium sur les alcools méthylallyliques IV, V et VI

(a) *Alcool crotylique-trans* (IV). A 268 mg de complexe I, on ajoute 6 ml de

* L'alcool crotylique-*trans* commercial contient des quantités non négligeables d'alcool crotylique-*cis*.

MeMgBr 2.73 M, puis 314 mg d'alcool IV et maintient 4 h à environ 30°C. Après distillation à sec, on identifie et on dose par CPG dans le distillat (colonne C, méthode d'exaltation des pics) les oléfines VIIa (143.4 mg), et IXa (122.1 mg). Les oléfines VIIa et IXa ont été, en outre, recueillies pures par CPG préparative (colonne D), et identifiées (IR, RMN) à des échantillons commerciaux.

(b) *Alcool crotylique-cis (V)*. De même, 412 mg de complexe I, 13 ml de MeMgBr 1.98 M et 391 mg d'alcool V conduisent, après 20 h à environ 30°C, aux oléfines VIIa (22.5 mg), VIIIa (7.3 mg), et IXa (274.3 mg). L'oléfine IXa a été, en outre, recueillie pure par CPG préparative (colonne D) et identifiée (IR, RMN) à un échantillon commercial.

(c) *Alcool α -méthylallylique (VI)*. De même, 261 mg de complexe I, 6 ml de MeMgBr 2.73 M, et 312 mg d'alcool VI conduisent, après 4 h à environ 30°C, aux oléfines VIIa (73.1 mg), VIIIa (4.5 mg) et IXa (170.9 mg). Les oléfines VIIa et IXa ont été, en outre, recueillies pures par CPG préparative (colonne D), et identifiées (IR, RMN) à des échantillons commerciaux.

D'une manière analogue, 179 mg de complexe XXX, 10 ml de MeMgBr 1.98 M et 416 mg d'alcool VI conduisent après 17 h à environ 30°C, aux oléfines VIIa (83.3 mg), VIIIa (8.05 mg) et IXa (196 mg).

Action du bromure de phénylmagnésium sur les alcools méthylallyliques IV, V et VI

(a) *Alcool crotylique-trans (IV)*. A 946 mg de complexe I, on ajoute 50 ml de PhMgBr 1.11 M, puis 1.04 g d'alcool IV et chauffe à reflux pendant 7 h. Après hydrolyse en versant dans une solution saturée glacée de NH₄Cl, on obtient par distillation 1.40 g (Eb. 72–80°C/22 mmHg) d'un mélange d'oléfines VIIb, VIIIb* et IXb analysé par CPG (colonne F). Les oléfines VIIb et IXb ont été recueillies pures par CPG préparative (colonne E) et identifiées (CPG, IR) aux échantillons authentiques.

(b) *Alcool crotylique-cis (V)*. De la même façon, 465 mg de complexe I, 16 ml de PhMgBr 1.86 M, et 511 mg d'alcool V, après reflux pendant 20 h, conduisent à 600 mg (Eb. 59–65°C/13 mmHg) d'un mélange des oléfines VIIb**, VIIIb et IXb. Les carbures VIIIb et IXb ont été recueillis purs par CPG préparative (colonne G) et identifiés: le carbure VIIIb par CPG, IR et RMN, le carbure IXb à l'échantillon authentique (RMN).

(c) *Alcool α -méthylallylique (VI)*. De même, à partir de 871 mg de complexe I, 50 ml de PhMgBr 1.07 M, et 963 mg d'alcool (VI), et après reflux pendant 17 h, on identifie et dose par CPG (colonne B, méthode d'exaltation des pics) les oléfines VIIb (219 mg), VIIIb (94 mg) et IXb (233 mg), et du phényl-1 butène-1 ol-3 *trans* (X) (760 mg).

Les carbures et l'alcool ont été recueillis purs par CPG préparative (colonnes E et G) et identifiés: les carbures VIIb et IXb et l'alcool X aux échantillons authentiques (IR), et le carbure VIIIb par CPG, IR et RMN.

* Ce composé a le même temps de rétention en CPG que le carbure VIIIb identifié dans les réactions des alcools V et VI avec le bromure de phénylmagnésium.

** Ce composé a le même temps de rétention en CPG que le carbure VIIb identifié dans les réactions des alcools IV et VI avec le bromure de phénylmagnésium.

Action du bromure de méthylmagnésium sur les alcools phénylallyliques XI, XII et XIII

(a) *Alcool cinnamique-trans (XI)*. A 1.31 g de complexe I, on ajoute 56 ml de MeMgBr 1.44 M, puis 2.68 g d'alcool XI et chauffe 3 h au reflux de l'éther. Après hydrolyse en versant dans une solution saturée glacée de NH_4Cl , on obtient par distillation 2.15 g de phényl-1 butène-1 *trans* (XIV), Eb. 113–115°C/53 mmHg, identifié (IR, RMN) à l'échantillon authentique. La CPG (colonne B) montre qu'il n'y a pas formation de phényl-1 butène-1 *cis* (XV), ni de phényl-3 butène-1 (IXb).

(b) *Alcool cinnamique-cis (XII)*. De même, 1.31 g de complexe I, 66 ml de MeMgBr 1.22 M et 2.68 g d'alcool XII conduisent, après 7 h au reflux, à 2.3 g de phényl-1 butène-1 *trans* (XIV), identifié (IR, RMN) à l'échantillon authentique.

(c) *Alcool α -phénylallylique (XIII)*. De même, à partir de 653 mg de complexe I, 20 ml de MeMgBr 1.98 M et 1.34 g d'alcool XIII on obtient, après 3 h au reflux, 984 mg de phényl-1 butène-1 *trans* (XIV), identifié (IR, RMN) à l'échantillon authentique.

Action du bromure de méthylmagnésium sur le phényl-1 butène-1 ol-3 (X)

Après 24 h au reflux, 660 mg de complexe I, 20 ml de MeMgBr 1.98 M et 1.54 g d'alcool X conduisent à 1.2 g de méthyl-3 phényl-1 butène-1 *trans* (XVIa), Eb. 80–82°C/13 mmHg, n_D^{25} 1.5290 (Lit. [43] Eb. 85°C/12.5 mmHg, n_D^{30} 1.5232), identifié par IR et RMN.

Action du bromure de phénylmagnésium sur le phényl-1 butène-1 ol-3 (X)

De même, après 10 jours au reflux, 675 mg de complexe I, 20 ml de PhMgBr 1.86 M, et 1.49 g d'alcool X conduisent à 1.18 g de diphenyl-1,3 butène-1 *trans* (XVIb), Eb. 113.5–116.5°C/0.1 mmHg, n_D^{25} 1.5896 (Lit. [44] n_D^{25} 1.5920), identifié par IR et RMN (les spectres obtenus correspondent à ceux qui ont été décrits [44]).

Action du bromure de méthylmagnésium sur le vinyl-1 cyclohexanol (XVIII)

(a) *Dans l'éther*. A 5.18 g de complexe I, on ajoute 285 ml de MeMgBr 1.12 M, puis 10 g d'alcool XVII. Après 16 jours au reflux puis hydrolyse, on obtient 6.05 g, Eb. 62–69°C/50 mmHg, d'un mélange de méthyl-1 vinyl-1 cyclohexane (XVIII) (Lit. [45] Eb. 80°C/95 mmHg), et de propylidèncyclohexane (XXI) (Lit. [46] Eb. 153–154°C) analysé par CPG (colonne B).

Ces deux carbures ont été recueillis purs par CPG préparative (colonne E) et identifiés: le carbure XVIII par son spectre RMN identique à celui d'un échantillon authentique *, le carbure XXI par IR et RMN (les spectres correspondent à ceux qui ont été décrits [47,48]).

(b) *Dans le benzène*. L'éther de 6 ml d'une solution de MeMgBr 3 M est distillé et remplacé par 10 ml de benzène. On ajoute ensuite 247 mg de complexe I, puis 475 mg d'alcool XVII et chauffe à reflux pendant 46 h. Après hydrolyse, on

* Nous remercions le Professeur E. Wenkert (Houston) de nous avoir fourni ce spectre.

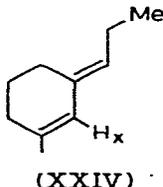
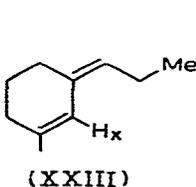
identifie et dose par CPG (colonne B, méthode d'exaltation des pics) les carbures XVIII et XXI.

Action du bromure de méthylmagnésium sur le cyclohexylidèneéthanol (XX)

L'éther de 20 ml d'une solution de MeMgBr 1.98 M est distillé sous vide et remplacé par 20 ml de benzène. On ajoute ensuite 691 mg de complexe I, puis 1.34 g d'alcool XX, et chauffe au reflux. Après 7 jours, on constate par CPG (colonne F) qu'il reste encore de l'alcool n'ayant pas réagi. Néanmoins, après hydrolyse, on obtient 480 mg (37%), Eb. 82–92°C/98 mmHg, d'un mélange des carbures XVIII et XXI analysé par CPG (colonne F). Les deux carbures ont été recueillis purs par CPG préparative (colonne F) et identifiés (IR, RMN) aux échantillons obtenus à partir du vinyl-1 cyclohexanol (XVII).

Action du bromure de méthylmagnésium sur le méthyl-3 vinyl-1 cyclohexène-2 ol-1 (XXII)

493 mg de complexe I, 10 ml de MeMgBr 3.02 M et 1.04 g d'alcool XXII conduisent, après 113 h au reflux, puis hydrolyse, à 663 mg, Eb. 64–67°C/14 mmHg, d'un mélange de deux carbures A et B analysé par CPG (colonne B). Les deux composés ont été recueillis par CPG préparative (colonne E) (le carbure A pur, le carbure B sous forme d'un mélange de B et de A dans les proportions de 2 : 1) et identifiés par IR et RMN comme étant respectivement les oléfines XXIII et XXIV. Par analogie à des composés présentant le même enchaînement diénique [49], nous avons attribué la structure XXIII au composé A ($H_x \tau$ 3.92) et la structure XXIV au composé B ($H_x \tau$ 4.20).



Remerciements

Nous remercions vivement les Professeurs J.K. Crandall (Bloomington) et A. Gaudemer (Orsay), le Dr. M.L.H. Green (Oxford) et le Professeur E. Wenkert (Houston) pour de fructueuses discussions. Ce travail a bénéficié d'une aide financière de la D.G.R.S.T.

Bibliographie

- 1 C. Chuit, H. Felkin, C. Frajerman, G. Roussi et G. Swierczewski, *Chem. Commun.*, (1968) 1604.
- 2 H. Felkin et G. Swierczewski, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 1433.
- 3 G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 1.
- 4 M.S. Kharasch et O. Reinmuth, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, Constable, Londres, 1954, p. 87.
- 5 M. Chérest, H. Felkin, C. Frajerman, C. Lion, G. Roussi et G. Swierczewski, résultats non publiés.
- 6 J.J. Eisch et G.R. Husk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4194.
- 7 H.G. Richey et F.W. von Rhein, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P32.
- 8 (a) M.S. Silver, P.R. Shafer, J.E. Nordlander, C. Rüchardt et J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 2646; (b) E.A. Hill, H.G. Richey et T.C. Rees, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2161; (c) D.J. Patel,

- C.L. Hamilton et J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87** (1965) 5144; (d) M.E.H. Howden, A. Maercker, J. Burdon et J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 1732; (e) H.G. Richey et T.C. Rees, *Tetrahedron Lett.* (1966) 4297; (f) W.C. Kossa, T.C. Rees et H.G. Richey, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 3455; (g) H.G. Richey et H.S. Veale, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 615; (h) voir aussi la mise au point de E.A. Hill, *J. Organometal. Chem.*, **91** (1975) 123.
- 9 H.G. Richey et A.M. Rothman, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 1457.
- 10 H.G. Richey et W.C. Kossa, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 2313.
- 11 H. Lehmkühl, O. Olbrysch, D. Reinehr, G. Schomburg et D. Henneberg, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1975) 145.
- 12 R. Mornet et L. Gouin, *J. Organometal. Chem.*, **86** (1975) 57; idem, **86** (1975) 297.
- 13 (a) G. Stucky et R.F. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86** (1964) 4821; (b) R.F. Heck, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 5526.
- 14 F.D. Rossini, K.S. Pitzer, R.L. Arnett, R.M. Braun et G.C. Pimentel, *Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*, Carnegie Press, Pittsburg, 1953, p. 475.
- 15 E. Jampel-Costa, Thèse 3e Cycle, Université de Paris Sud, Orsay, 1975.
- 16 C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 2956.
- 17 G.E. Coates, M.L.H. Green et K. Wade, *Organometallic Compounds*, Methuen, Londres, 1968, Vol. II, p.224.
- 18 (a) P.W. Jolly et G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press, Londres, 1974, Vol. 1, p. 168; (b) idem, *ibidem*, p. 196; (c) idem, *ibidem*, p. 267.
- 19 G. Wilke, H. Schott et P. Heimbach, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **6** (1967) 92.
- 20 (a) H. Felkin et P.J. Knowles, résultats non publiés; (b) idem, *J. Organometal. Chem.*, **37** (1972) C14.
- 21 H. Felkin, P.J. Knowles, B. Meunier, A. Mitschler, L. Ricard et R. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 44.
- 22 H. Felkin et B. Meunier, résultats non publiés.
- 23 M.L.H. Green, G.A. Moser, J. Parker, F. Petit, R.A. Forder et K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 839.
- 24 F.W. Benfield, B.R. Francis, M.L.H. Green, N.-T. Luong-Thi, G. Moser, J.S. Poland et D.M. Roe, *J. Less-Common Metals*, **36** (1974) 187.
- 25 M. Joly-Goudket, Thèse 3e Cycle, Université de Paris-Sud, Orsay, 1972.
- 26 K. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27** (1954) 501.
- 27 L.F. Hatch et S.S. Nesbitt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72** (1950) 727.
- 28 *Organic Syntheses*, Coll. Vol. IV, (1963) 771.
- 29 L.F. Hatch et A.E. Alexander, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72** (1950) 5643.
- 30 A. Klages et K. Klenk, *Chem. Ber.*, **39** (1906) 2553.
- 31 A. Marcou et H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 3491.
- 32 R.N. Lacey, *J. Chem. Soc.*, (1954) 827.
- 33 W.S. Wadsworth et W.D. Ammons, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 1733.
- 34 K.A. Jensen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **229** (1936) 265.
- 35 G. Wilke et G. Hermann, *Angew. Chem.*, **74** (1962) 693.
- 36 J. Ashley-Smith, M. Green et F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A.*, (1969) 3019.
- 37 M.W. Cronyn et G.H. Riesser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75** (1953) 1644.
- 38 A.F. Kozacik et E.E. Reid, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60** (1938) 2436.
- 39 K.W. Wilson, J.D. Roberts et W.G. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71** (1949) 2019.
- 40 *Organic Syntheses*, Coll. Vol. V, (1973) 751.
- 41 R.H. De Wolfe, D.L. Hagmann et W.G. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79** (1957) 4795.
- 42 M. Schlosser et K.F. Christmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **708** (1967) 1.
- 43 K. Yasufuku, S. Hirose, S. Nosakura et S. Murahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40** (1967) 2139.
- 44 S.W. Ela et D.J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 5777.
- 45 W. Parker et R.A. Raphael, *J. Chem. Soc.*, (1955) 1723.
- 46 G. Genni, A. Maccioni, M. Secci et V. Solinas, *Ann. Chim. (Italie)*, **54** (1964) 1143; *Chem. Abstr.*, **63** (1965) 4189.
- 47 D. Seyferth, W.B. Hughes et J.K. Heeren, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87** (1965) 2847.
- 48 D. Seyferth et J. Fogel, *J. Organometal. Chem.*, **6** (1966) 205.
- 49 R.M. Carman, *Aust. J. Chem.*, **19** (1966) 1535.