

## ETUDE DES REACTIONS DES REACTIFS DE GRIGNARD ALLYLIQUES VIS A VIS DU BENZYNE \* ET DU CYCLOHEXYNE

J.G. DUBOUDIN, B. JOUSSEAUME et M. PINET-VALLIER

*Laboratoire de Chimie Organique, Université de Bordeaux I, 33405 Talence (France)*

(Reçu le 2 janvier 1979)

### Summary

In the presence of benzyne, allylic Grignard reagents undergo three competitive reactions: nucleophilic addition and ( $\pi^2 + \pi^2$ ) and ( $\pi^4 + \pi^2$ ) cycloadditions. The influence of substituents in the Grignard reagents on the course of the reaction is discussed. With cyclohexyne, only nucleophilic addition is observed.

### Résumé

Par action des organomagnésiens allyliques sur le benzyne, trois réactions concurrentes sont mises en évidence: une addition nucléophile et deux cycloadditions ( $\pi^2 + \pi^2$ ) et ( $\pi^4 + \pi^2$ ). L'intervention de ces réactions est liée à la nature des substituants du motif allylique. Avec le cyclohexyne, il y a uniquement formation du produit d'addition nucléophile.

### Introduction

Au cours d'un travail nécessitant la synthèse du réactif de Grignard de l'*ortho*-bromoallylbenzène, nous avons envisagé comme méthode de synthèse directe de ce réactif, l'action du bromure d'allylmagnésium sur le benzyne. Nous avons observé à côté du réactif attendu, la formation de plusieurs produits. Aussi, afin d'expliquer l'origine de ces réactions concurrentes et éventuellement leur caractère de généralité, l'étude de la réactivité d'une série d'organomagnésiens allyliques vis à vis du benzyne a été explorée. Les résultats obtenus seront comparés à ceux observés avec un composé acétylénique très réactif, le cyclohexyne.

Le benzyne est un intermédiaire très réactif [1,2] capable en particulier de subir l'addition des nucléophiles, de conduire à des cycloadditions ( $\pi^2 + \pi^2$ )

\* Ce travail a fait l'objet d'une note préliminaire (Réf. 8).

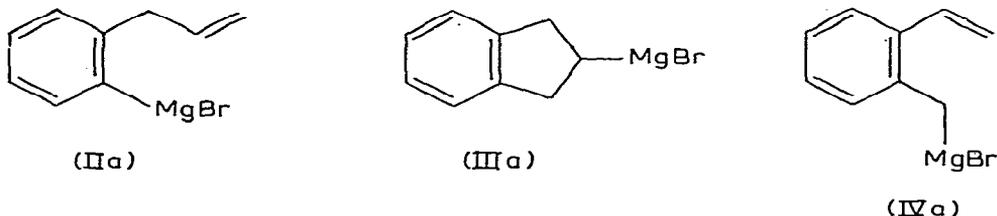
avec les alcènes ou ( $\pi^2 + \pi^4$ ) avec les diènes, ou encore de participer à des réactions d'ène synthèse. Les dérivés organométalliques s'additionnent généralement au benzyne, cependant, l'addition d'organométalliques allyliques n'a pratiquement jamais été envisagée. Ford [3,4] a néanmoins étudié l'action du bromure de cyclopentadiénylmagnésium vis à vis du benzyne et observé une réaction de cycloaddition ( $\pi^2 + \pi^4$ ) conduisant à la formation du bromure de benzonorbornadiényl-9 magnésium. Cette réaction peut s'expliquer soit par une cycloaddition de type Diels-Alder, soit par une cycloaddition anionique-1,3 [5], réaction qui peut s'effectuer en plusieurs étapes ou suivant un processus concerté ( $\pi^2_s + \pi^4_s$ ) permis par les règles de Woodward-Hoffmann [6].

La réactivité vis à vis du benzyne des anions énolates, espèces isoélectroniques des anions allyliques, a par contre été étudiée de manière approfondie [7]. Il y a au cours de ces réactions, compétition entre une attaque nucléophile de l'énolate et une cycloaddition de type ( $\pi^2 + \pi^2$ ).

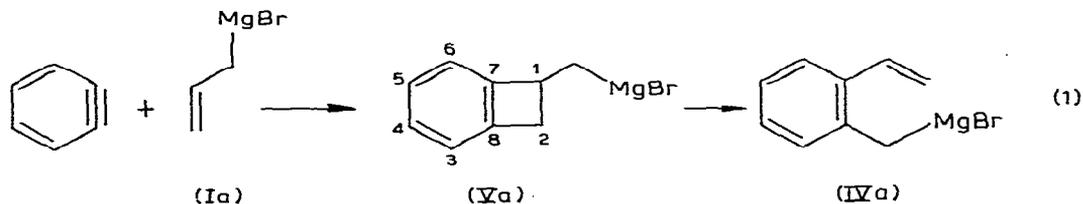
## Résultats et discussion

### Réactions avec le benzyne

Nous avons observé [8] que le bromure d'allylmagnésium Ia réagit sur le benzyne, formé par action du magnésium sur l'*ortho*-bromofluorobenzène en solution dans un mélange éther/THF [9], pour conduire à la formation d'un mélange de trois espèces IIa, IIIa, IVa, caractérisées par hydrolyse et deutérolyse:



Le dérivé IIa apparaît comme provenant d'une addition nucléophile du réactif de Grignard au benzyne. IIIa est vraisemblablement obtenu suivant une cycloaddition anionique-1,3. Nous avons montré que IIIa ne se forme pas à partir de IIa; nous avons synthétisé pour cela l'analogue chloré de IIa suivant la méthode de Miller [10] et n'avons obtenu aucun réarrangement de ce composé après un chauffage durant 24 h dans le THF au reflux. Une cycloaddition ( $\pi^2 + \pi^2$ ) entre le réactif Ia et le benzyne explique la formation de IVa (éq. 1).

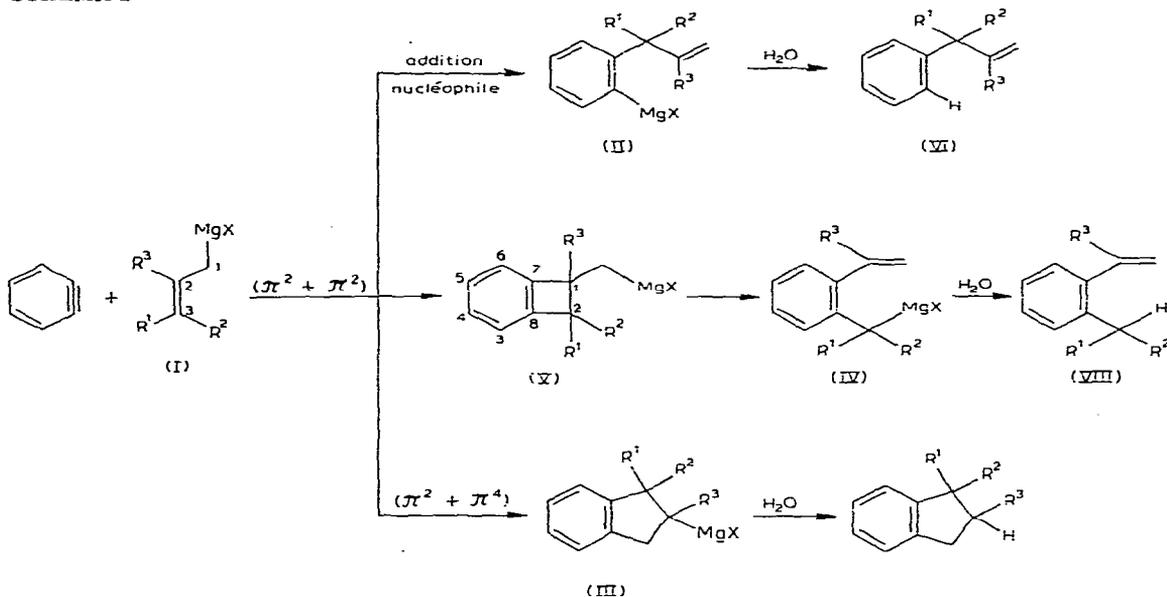


En effet, les travaux de Horner [11] montrent qu'en traitant le bromométhyl-1 benzocyclobutène par le magnésium dans l'éther, on obtient après hydrolyse

l'*ortho*-méthylstyrène, sans toutefois mettre en évidence la formation de l'intermédiaire magnésien Va.

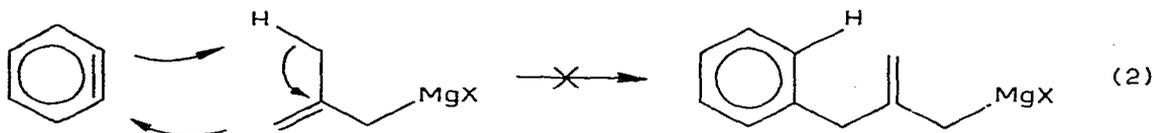
La cycloaddition anionique-1,3 observée peut apparaître en une étape cependant bien qu'il existe de nombreux exemples de cycloadditions d'anions allyliques sur des composés à liaisons multiples carbone-carbone [12-16], la preuve de l'intervention d'un mécanisme concerté n'a jamais été apportée. Nous avons étudié l'effet de divers substituants de l'anion allylique sur le déroulement de ces réactions en recherchant les facteurs susceptibles d'influencer les réactions de cycloaddition mises en évidence. Nous avons en particulier, synthétisé des réactifs de Grignard allyliques substitués sur le carbone 2 par des groupes pouvant favoriser la cycloaddition anionique-1,3 [5,14], par stabilisation de l'anion cyclopentyle formé, tels que  $C_6H_5$ ,  $SiMe_3$ . Il est connu que les carbanions adjacents à un atome de silicium [17] sont stabilisés par liaison ( $p-d$ ) $\pi$  entre l'atome de carbone et l'atome de silicium. Les résultats obtenus sont résumés suivant le Schéma 1 et rapportés dans le Tableau 1.

SCHEMA 1



Ces résultats font apparaître la formation de II avec transposition totale du réactif allylique.

Dans le cas des réactifs Id et Ie, la deutériolyse après réaction, montre qu'il y a bien formation des entités IId et IId et qu'il n'intervient pas de processus de transfert cyclique, analogue à celui observé dans le cas d'une réaction intramoléculaire [18] (éq. 2).



Les produits de réaction VIII issus d'une cycloaddition ( $\pi^2 + \pi^2$ ) sont toujours

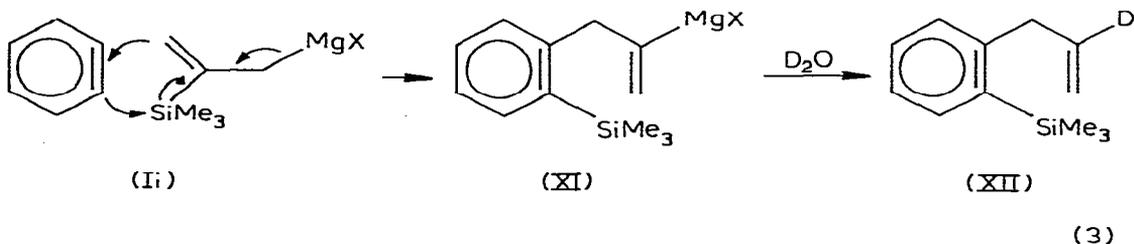
obtenus en faible pourcentage et sont formés à partir de V par ouverture de la liaison C<sup>1</sup>—C<sup>2</sup>. L'action du bromure de prénylmagnésium Id sur le benzyne permet de caractériser l'intermédiaire Vd dont les produits d'hydrolyse IX et de deutériolyse ont été isolés. Par chauffage prolongé du milieu réactionnel, Vd s'isomérisé en donnant IId qui, après hydrolyse conduit à VIId (pourcentages avant chauffage: VIId 58%; VIIId 26%; IX 17%; après chauffage: VIId 73%; VIIId 27%).

L'espèce V n'a pu être mise en évidence que dans ce seul exemple, Vd s'isomérisé donc en donnant IId, et non le composé attendu, soit IVd. La réaction conduisant à IVd est vraisemblablement défavorisée, car elle conduirait à un organomagnésien tertiaire.

Lors de l'action sur le benzyne du bromure de pentadiényl-2,4 magnésium-1 (Ig), nous avons observé l'intervention d'une cycloaddition ( $\pi^6 + \pi^2$ ). Celle-ci devrait conduire après hydrolyse à l'obtention du benzo-1,2 cycloheptadiène-1,4, or, nous avons observé la formation de l'isomère conjugué, le benzo-1,2 cycloheptadiène-1,3 (3%).

Dans tous les cas, nous avons noté la formation d'un composé provenant d'une cycloaddition anionique-1,3. Lorsque le réactif I a le carbone 2 substitué par un groupe R<sup>3</sup> = Me (Ic, Ie), le pourcentage relatif de cycloaddition est faible. Nous nous attendions par contre à ce que ce dernier soit relativement élevé pour R<sup>3</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (réactif Ih), or, nous avons obtenu un résultat tout à fait opposé. Le plus fort taux de cycloaddition anionique-1,3 est obtenu par addition au benzyne du réactif Ii (R<sup>3</sup> = SiMe<sub>3</sub>).

Cependant, n'ayant pu synthétiser indépendamment l'organomagnésien IIIi, et comme un organomagnésien peut s'additionner à un vinylsilane [19], nous ne pouvons exclure la formation de IIIi à partir de IIIi. Au cours de cette réaction, nous avons également mis en évidence par deutériolyse l'apparition d'un composé XII issu de l'organomagnésien vinylique XI dont le mode de formation pourrait s'interpréter suivant l'éq. 3.



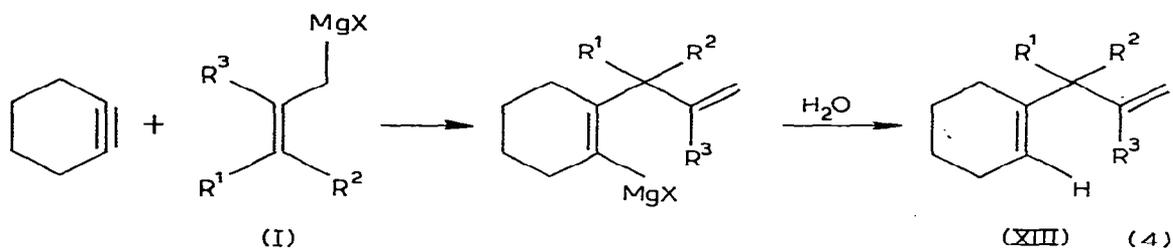
Nous noterons enfin que les organolithiens allyliques réagissent sur le benzyne généré in situ par décomposition du lithio-1 fluoro-2 benzène, en donnant uniquement après hydrolyse les composés VI.

### Réactions avec le cyclohexyne

L'action des organomagnésiens allyliques sur le cyclohexyne formé in situ par action du magnésium sur le dibromo-1,2 cyclohexène, se limite exclusivement à une attaque nucléophile, avec transposition allylique totale (éq. 4):

Par deutériolyse, les produits correspondants sont isolés avec des taux de deutériation supérieurs à 95%.

En résumé, nous avons montré que les organomagnésiens allyliques donnent



Réactif I	Ia	Id	Ih
Rdt XIII	48 %	64 %	55 %

avec le benzyne trois types de réaction: addition nucléophile, cycloaddition ( $\pi^2 + \pi^2$ ) et cycloaddition anionique-1,3. En faisant varier les substituants du motif allylique, les pourcentages de produits formés sont sensiblement modifiés, sans toutefois que l'un des processus soit nettement favorisé. De la part des mêmes réactifs, le cyclohexyne ne subit qu'une attaque nucléophile. Cette différence de comportement ne peut être expliquée en l'état actuel de nos travaux.

## Partie expérimentale

### Dérivés halogénés allyliques

Les bromures d'allyle et de crotyle utilisés sont des produits commerciaux.

TABLEAU 1. PRODUITS ISSUS DE L'ACTION SUR LE BENZENE DES REACTIFS DE GRIGNARD ALLYLIQUES

I (Rendements %)

(I)	(VI)	(VII)	(VIII)	Rendement global <sup>a</sup>
(a) $R^1 = R^2 = R^3 = H$	52	36	12	30
(b) $R^1 = Me, R^2 = R^3 = H$	57	34	9	50
(c) $R^1 = R^2 = H, R^3 = Me$	89	10.5	0.5	50
(d) $R^1 = R^2 = Me, R^3 = H$	50	33	<sup>b</sup>	91
(e) $R^1 = R^2 = R^3 = Me$	91	9		35
(f) $R^1 = C_6H_5, R^2 = R^3 = H$	64	36		89
(g) $R^1 = CH=CH_2, R^2 = R^3 = H$	50 <sup>d</sup>	30	<sup>e</sup>	77
(h) $R^1 = R^2 = H, R^3 = C_6H_5$	92	5	3	58
(i) $R^1 = R^2 = H, R^3 = SiMe_3$	46	45	<sup>c</sup>	44

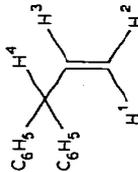
<sup>a</sup> Rendement calculé par rapport à la quantité d'*ortho*-bromofluorobenzène initiale. Tous les composés duetériés correspondant à VI, VII et VIII sont isolés avec des taux de deutération supérieurs à 95%.

<sup>b</sup> On isole dans ce cas non pas le produit VIII<sub>d</sub> mais le composé IX<sub>d</sub> (17%). <sup>c</sup> Le produit VIII<sub>i</sub> n'est pas observé. Par contre, l'*ortho*-allyltriméthylsilylbenzène XII (9%) est isolé. <sup>d</sup> Il se forme également du phényl-5 pentadiène-1,3 (15%). <sup>e</sup> On isole en outre du benzo-1,2 cycloheptadiène-1,3 X (3%).

(suite sur la page 8)

TABLEAU 2  
 PRODUITS D'ADDITION NUCLEOPHILE AU BENZYNE ET AU CYCLOHEXYNE

Composé	Masse <sup>a</sup>	RMN, <sup>1</sup> H (δ, ppm) référence interne TMS <sup>b</sup>
VIIb	m/e 132 [M] <sup>+</sup> , 117 [M - Me] <sup>+</sup> pic de base	CH <sub>3</sub> 1.3 (3 H, d); CH 3.4 (1 H, m); CH=CH <sub>2</sub> 4.9 (2 H, m); CH=CH <sub>2</sub> 5.9 (1 H, m) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.1 (5 H, s)
VIIc	m/e 132 [M] <sup>+</sup> , 117 [M - Me] <sup>+</sup> pic de base, 91 [M - vinyl] <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> 1.65 (3 H, s); CH <sub>2</sub> 3.25 (2 H, s); =CH <sub>2</sub> 4.80 (2 H, s); C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.10 (5 H, s)
VIIId	m/e 146 [M] <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> 1.25 (6 H, s); CH=CH <sub>2</sub> 5.80 (1 H, q); CH=CH <sub>2</sub> 4.7-5.0 (2 H, m); C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.05 (5 H, s)
VIIe	m/e 160 [M] <sup>+</sup> , 145 [M - Me] <sup>+</sup> pic de base, 130 [145 - Me] <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> 1.40 (3 H, s); CH <sub>3</sub> 1.50 (3 H, s); CH <sub>3</sub> 1.60 (3 H, s); CH <sub>2</sub> 4.80 (2 H, m); C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.15 (5 H, s)
VIIg	*	H <sup>1</sup> 5.0 (1 H, t), J(H <sup>1</sup> H <sup>2</sup> ) = J(H <sup>1</sup> H <sup>4</sup> ) = 1.5 Hz, J(H <sup>1</sup> H <sup>3</sup> ) 17 Hz; H <sup>2</sup> 5.2 (1 H, t), J(H <sup>2</sup> H <sup>3</sup> ) 10 Hz, J(H <sup>2</sup> H <sup>4</sup> ) 1.5 Hz, H <sup>3</sup> 5.9-6.3 (1 H, m), J(H <sup>3</sup> H <sup>4</sup> ) 7 Hz; H <sup>4</sup> 4.7 (1 H, d); C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 7.8 (10 H, m)



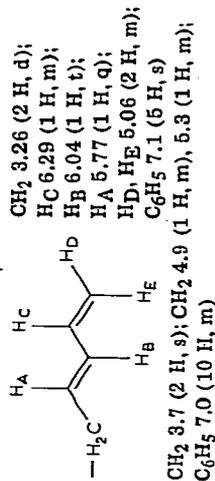
Vlg

\*  
 m/e 144 [M]<sup>+</sup>  
 129 [M - Me]<sup>+</sup>,  
 117 [M - CH=CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>  
 m/e 144 [M]<sup>+</sup>,  
 129 [M - Me]<sup>+</sup>  
 91 [M - CH=CHCH=CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

phényl-3 pentadiène-1,4

CH 3,95 (1 H, t); CH=CH<sub>2</sub> 4,8-5,15 (4 H, m);  
 CH=CH<sub>2</sub> 5,7-6,25 (2 H, m); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 7,1 (5 H, s)

phényl-5 pentadiène-1,3



Vlh

m/e 194 [M]<sup>+</sup>,  
 103 [PhC=CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, pic de base,  
 116 [M - Ph]<sup>+</sup>

Vll

91 [M - PhC=CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>  
 m/e 190 [M]<sup>+</sup>,  
 175 [190 - Me]<sup>+</sup>, pic de base,  
 73 [SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

XIlla

m/e 122 [M]<sup>+</sup>  
 107 [M - Me]<sup>+</sup>,

XIIId

81 [M - CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, pic de base  
 m/e 152 [M]<sup>+</sup>,  
 137 [M - Me]<sup>+</sup>, pic de base,  
 81 [M - C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

XIIIh

CH<sub>2</sub> 3,55 (2 H, s); CH<sub>2</sub> 5,51 (2 H, m);  
 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 7,16 (5 H, s)

x

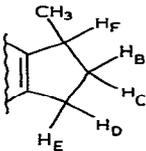
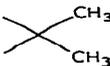
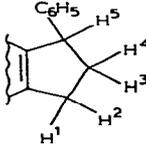
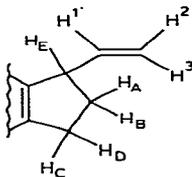
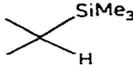
CH<sub>2</sub> 1,5-2,15 (8 H, m); CH<sub>2</sub> 2,5-2,8 (2 H, d);  
 CH 5,3-6,10 (1 H, m); CH<sub>2</sub> 4,8-5,10 (2 H, m)

CH<sub>3</sub> 1,1 (6 H, s); CH<sub>2</sub> 1,4-2,2 (8 H, m);  
 CH 5,5-6,0 (2 H, m); CH<sub>2</sub> 4,7-5,0 (2 H, m)

CH<sub>2</sub> 1,4-2,2 (8 H, m); CH<sub>2</sub> 3,1 (2 H, s);  
 =CH<sub>2</sub> 5,0 (2 H, m); CH 5,3 (1 H, t)

<sup>a</sup> Les études par spectroscopie de masse ont été réalisées sur les appareils: AEI type MS 12 fonctionnant à 70 eV, ou Micromass 16 F, tous deux couplés à une CPV.  
<sup>b</sup> Les spectres RMN ont été relevés soit sur un spectromètre Perkin-Elmer R.12 (solvant CCl<sub>4</sub>), soit sur un appareil Bruker WH 270 (solvant CDCl<sub>3</sub>) (spectres indiqués par \*).

TABLEAU 3  
 PRODUITS DE CYCLOADDITION ANIONIQUE-1,3 AU BENZYNE

Composé	Masse <sup>a</sup>	RMN <sup>1</sup> H (δ, ppm) référence interne TMS <sup>b</sup>
VIIb *	<i>m/e</i> 132 [M] <sup>+</sup> , 117 [M - Me] <sup>+</sup> pic de base	 CH <sub>3</sub> 1.25 (3 H, d); <i>J</i> (H <sub>C</sub> H <sub>F</sub> ) 7 Hz; H <sub>F</sub> 3.04 (1 H, m); <i>J</i> (H <sub>F</sub> H <sub>B</sub> ) = <i>J</i> (H <sub>F</sub> H <sub>C</sub> ) = 8 Hz; H <sub>B</sub> 1.49 (1 H, m); <i>J</i> (H <sub>B</sub> H <sub>C</sub> ) 12.5 Hz; H <sub>C</sub> 2.21 (1 H, m); <i>J</i> (H <sub>C</sub> H <sub>E</sub> ) 4 Hz; H <sub>D</sub> , H <sub>E</sub> 2.75 (2 H, m); <i>J</i> (H <sub>D</sub> H <sub>E</sub> ) 12 Hz; <i>J</i> (H <sub>B</sub> H <sub>E</sub> ) 8 Hz; <i>J</i> (H <sub>C</sub> H <sub>D</sub> ) 8 Hz; <i>J</i> (H <sub>D</sub> H <sub>B</sub> ) 8 Hz
VIIc	<i>m/e</i> 132 [M] <sup>+</sup> , 117 [M - Me] <sup>+</sup> pic de base	CH <sub>3</sub> 1.15 (3 H, d); CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> 2-3.2 (5 H, m); C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 7.0 (4 H, s)
VIIId	<i>m/e</i> 146 [M] <sup>+</sup> , 131 [M - Me] <sup>+</sup> pic de base	CH <sub>3</sub> 1.25 (6 H, s); CH <sub>2</sub> 1.90 (2 H, t); CH <sub>2</sub> 2.90 (2 H, t); C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 7.0 (4 H, s)
VIIe	<i>m/e</i> 160 [M] <sup>+</sup> , 145 [M - Me] <sup>+</sup> pic de base	 0.9 (3 H, s) 1.2 (3 H, s) CH-CH <sub>3</sub> 1.0 (3 H, d); CH <sub>2</sub> -CH 2-2.9 (3 H, m); C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 6.90 (4 H, s) H <sup>1</sup> et H <sup>2</sup> 4.08-4.47 (2 H, m); <i>J</i> (H <sup>1</sup> H <sup>2</sup> ) 12 Hz; <i>J</i> (H <sup>1</sup> H <sup>3</sup> ) 4 Hz; H <sup>3</sup> 2.90 (1 H, m); <i>J</i> (H <sup>3</sup> H <sup>2</sup> ) 8 Hz; <i>J</i> (H <sup>3</sup> H <sup>4</sup> ) 12 Hz; H <sup>4</sup> 3.70 (1 H, m); <i>J</i> (H <sup>4</sup> H <sup>2</sup> ) 8 Hz; H <sup>5</sup> 6.20 (1 H, t); <i>J</i> (H <sup>4</sup> H <sup>1</sup> ) 8 Hz; <i>J</i> (H <sup>5</sup> H <sup>4</sup> ) 8 Hz; C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 7.1 (9 H, m); <i>J</i> (H <sup>5</sup> H <sup>3</sup> ) 8 Hz
VIIIf *		 H <sup>1</sup> 1.70 (1 H, m); <i>J</i> (H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) 12 Hz; <i>J</i> (H <sub>A</sub> H <sub>E</sub> ) 8 Hz; H <sub>B</sub> 2.17 (1 H, m); <i>J</i> (H <sub>B</sub> H <sub>E</sub> ) 8 Hz; <i>J</i> (H <sub>B</sub> H <sub>D</sub> ) 8 Hz; C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 7.18 (4 H, m) H <sub>E</sub> 3.64 (1 H, q); <i>J</i> (H <sub>B</sub> H <sub>C</sub> ) 4 Hz; <i>J</i> (H <sub>C</sub> H <sub>D</sub> ) 12 Hz; H <sub>C</sub> 2.77 (2 H, m) <i>J</i> (H <sub>D</sub> H <sub>A</sub> ) 8 Hz; <i>J</i> (H <sub>C</sub> H <sub>A</sub> ) 8 Hz; H <sup>1</sup> 5.77 (1 H, m); <i>J</i> (H <sup>2</sup> H <sup>3</sup> ) 17.5 Hz; H <sup>2</sup> H <sup>3</sup> 5.06 (2 H, m); <i>J</i> (H <sup>1</sup> H <sub>E</sub> ) 8 Hz; <i>J</i> (H <sup>1</sup> H <sup>3</sup> ) 2 Hz; <i>J</i> (H <sup>2</sup> H <sup>2</sup> ) 10 Hz
VIIg *	<i>m/e</i> 144 [M] <sup>+</sup> , 117 [M - CH=CH <sub>2</sub> ]	 CH <sub>3</sub> 2.2 (3 H, d); CH <sub>2</sub> , CH 3-3.6 (5 H, m); C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 7.1 (9 H, m) 1.25-1.92 (1 H, m); CH <sub>2</sub> 2.90 (4 H, q) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 7.02 (4 H, s)
VIIh	<i>m/e</i> 194 [M] <sup>+</sup> , 116 [194 - Ph] <sup>+</sup>	
VIIi	<i>m/e</i> 190 [M] <sup>+</sup> , 175 [190 - Me] <sup>+</sup> , 116 [190 - HSiMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> pic de base	 1.25-1.92 (1 H, m); CH <sub>2</sub> 2.90 (4 H, q) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 7.02 (4 H, s)

<sup>a</sup>, <sup>b</sup> Voir les notes en bas du Tableau 2.

Les bromures de cinnamyle et de prényle, le bromo-1 pentadiène-2,4, résultent de la bromation par PBr<sub>3</sub> des alcools α,β insaturés correspondants, selon le méthode de Courtot [20].

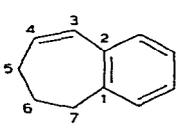
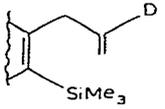
Le chloro-1 diméthyl-2,3 butène-2 est préparé selon Hatch et Journeay [21]: passage à -60°C d'un courant d'HCl gazeux dans un solution de diméthyl-2,3 butadiène-1,3. On obtient en fait un mélange de chloro-1 diméthyl-2,3 butène-2 et de chloro-1 diméthyl-2,3 butène-3 (Eb. 115°C/760 mmHg; Rdt. 67%), qu'il n'est pas nécessaire de séparer pour la suite des opérations.

L'α-chlorométhylstyrène provient de l'halogénéation de l'α-méthylstyrène par le N-chlorosuccinimide en solution dans CCl<sub>4</sub> [22].

La chloration par SOCl<sub>2</sub>, en présence de quelques gouttes de pyridine, du triméthylsilyl-2 propène-2 ol-1 obtenu suivant Ottolenghi [23] conduit au chloro-1 triméthyl-2 propène-2.

TABLEAU 4

PRODUITS ISSUS D'UNE CYCLOADDITION ( $\pi^2 + \pi^2$ ) AVEC LE BENZYNE ET PRODUITS DIVERS

Composé	Masse <sup>a</sup>	RMN <sup>1</sup> H ( $\delta$ , ppm) référence interne TMS <sup>b</sup>
VIIIa	<i>m/e</i> 118 [M] <sup>+</sup> , 103 [M - Me] <sup>+</sup> pic de base, 91 [M - CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> 2.3 (3 H, s); CH=CH <sub>2</sub> 6.5-7 (1 H, m); CH=CH <sub>2</sub> 5.1-5.6 (2 H, m); C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 7.0 (4 H, s) CH <sub>3</sub> 1.17 (3 H, t); CH <sub>2</sub> 2.61 (2 H, q); CH=CH <sub>2</sub> 5.11-5.45 (2 H, m); <i>J</i> <sub>gem</sub> 1.5 Hz; <i>J</i> <sub>cis</sub> 11 Hz; <i>J</i> <sub>trans</sub> 17.5 Hz CH=CH <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 6.9 (5 H, m)
VIIIb *	<i>m/e</i> 132 [M] <sup>+</sup> , 117 [M - Me] <sup>+</sup> pic de base	CH <sub>3</sub> 2.17 (3 H, s); H <sup>1</sup> 6.75 (1 H, d); <i>J</i> (H <sup>1</sup> H <sup>2</sup> ) 17 Hz; H <sup>2</sup> 6.63; (1 H, q); <i>J</i> (H <sup>2</sup> H <sup>3</sup> ) 10 Hz; H <sup>3</sup> 6.47 (1 H, m); <i>J</i> (H <sup>3</sup> H <sup>5</sup> ) 17 Hz; <i>J</i> (H <sup>3</sup> H <sup>4</sup> ) 10 Hz; H <sup>4</sup> 5.09 (1 H, 2 d); <i>J</i> (H <sup>4</sup> H <sup>5</sup> ) 2 Hz; H <sup>5</sup> 5.24 (1 H, 2 d); C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 7.08 (4 H, m)
VIIIg *	<i>m/e</i> 144 [M] <sup>+</sup> , 129 [144 - Me] <sup>+</sup> pic de base	CH <sub>3</sub> 2.0 (3 H, s); CH <sub>2</sub> 5.15 (1 H, m); 5.70 (1 H, m); C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 7.1 (9 H, d)
VIIIh	<i>m/e</i> 194 [M] <sup>+</sup> , 179 [194 - Me] <sup>+</sup> pic de base	CH <sub>3</sub> 1.25 (6 H, d)
IXd	<i>m/e</i> 146 [M] <sup>+</sup> , 131 [M - Me] <sup>+</sup> pic de base	CH <sub>3</sub> 1.30 (3 H, d) CH <sub>3</sub> 3.10 (1 H, q) H C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 6.90 (4 H, m)
Xg	<i>m/e</i> 144 [M] <sup>+</sup> , 143 [M - H] <sup>+</sup> , 129 [M - Me] <sup>+</sup> pic de base, 115 [M - CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	 C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> 2.0 (2 H, m); C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> 2.4 (2 H, m); C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> 2.8 (2 H, m); H <sup>4</sup> et H <sup>3</sup> forment un système AB dont chaque raie est triplée; H <sup>4</sup> 5.79; H <sup>3</sup> 6.31; <i>J</i> (H <sup>3</sup> H <sup>4</sup> ) 12 Hz; <i>J</i> (H <sup>4</sup> H <sup>5</sup> ) 4 Hz; <i>J</i> (H <sup>3</sup> H <sup>5</sup> ) 1 Hz; C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 7.0 (4 H, s)
XIII	<i>m/e</i> 191 [M] <sup>+</sup> , 176 [191 - Me] <sup>+</sup> pic de base, 117 [191 - HSiMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 73 [SiMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	 SiMe <sub>3</sub> 0.3 (9 H, s); CH <sub>2</sub> 3.5 (2 H, s); CH <sub>2</sub> 5.0 (2 H, s); C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 7.2 (4 H, m)

<sup>a</sup>, <sup>b</sup> Voir les notes en bas du Tableau 2.

### Préparation des organomagnésiens allyliques

Ces réactifs sont préparés suivant les méthodes couramment utilisées [24,25] et dosés avant utilisation.

### Réactions des organomagnésiens allyliques avec le benzyne

Le benzyne est obtenu in situ, par action de l'*ortho*-bromofluorobenzène sur le magnésium.

A une solution d'organomagnésien allylique (0.04 mol) dans un mélange éther/THF (50/50) on ajoute 0.96 g (0.04 atome gramme) de magnésium, puis goutte à goutte 0.02 mol d'*ortho*-bromofluorobenzène dilué dans 5 ml de THF anhydre. La réaction est fortement exothermique. A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 1 h. L'évolution de la réaction est suivie par CPV. L'hydrolyse de la solution s'effectue à 0°C avec une solution saturée de NH<sub>4</sub>Cl. Après extraction à l'éther, la phase organique

est séchée sur  $MgSO_4$  puis distillée. Après distillation les produits formés sont séparés par CPV préparative.

Les pourcentages des produits formés et leurs caractéristiques physico-chimiques sont rassemblés dans les Tableaux 1, 2, 3 et 4.

### *Préparation de l'ortho-allylchlorobenzène et de l'organomagnésien correspondant*

L'ortho-allylchlorobenzène est obtenu par condensation du bromure d'allyle sur le bromure d'ortho-chlorophénylmagnésium. Son organomagnésien est ensuite préparé dans le THF. Après plusieurs heures au reflux, ce réactif ne subit aucune transformation.

### *Réactions des organomagnésiens allyliques avec le cyclohexyne*

*Préparation du dibromo-1,2 cyclohexène.* Ce composé est préparé selon Favorski [26], par action de la potasse alcoolique sur le dibromo-1,2 chloro-2 cyclohexane, lui-même obtenu par action du brome sur le chloro-1 cyclohexène.

*Addition des organomagnésiens allyliques sur le cyclohexyne.* A une solution de 0.025 mol d'organomagnésien allylique dans le THF, on ajoute 0.125 mol de magnésium, puis goutte à goutte 0.0125 mol de dibromo-1,2 cyclohexène. La solution est ensuite abandonnée sous agitation, à température ambiante, pendant 4 h.

### Remerciements

Les auteurs remercient Monsieur Clin (Centre de Recherches Paul Pascal) pour la réalisation des spectres RMN sur appareil Bruker WH 270.

### Bibliographie

- 1 R.W. Hoffmann, Dehydrobenzene and cycloalkynes, Verlag chemie, Weinheim/Berstrasse, Academic Press, New-York and London, 1967.
- 2 G. Wittig, Angew. Chem. Int. Edit., 4 (1965) 731.
- 3 W.T. Ford, R. Radue et J.A. Walker, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1970) 966.
- 4 W.T. Ford, J. Org. Chem., 36 (1971) 3979.
- 5 T. Kauffmann, Angew. Chem. Int. Edit., 13 (1974) 627.
- 6 R.B. Woodward et R. Hoffmann, Angew. Chem. Int. Edit., 8 (1969) 781.
- 7 P. Caubere, Accounts Chem. Res., 7 (1974) 301 et réf. citées.
- 8 J.G. Duboudin, B. Jousseau et M. Pinet, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1977) 454.
- 9 H. Gilman et R.D. Gorsich, J. Amer. Chem. Soc., 77 (1955) 3919.
- 10 R.G. Miller, R.D. Stauffer, D.R. Fahey et D.R. Parnell, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 1511.
- 11 L. Horner, P.V. Subramanian et K. Eiben, Justus Liebigs Ann. Chim., 714 (1968) 91.
- 12 R. Eidenschink et T. Kauffmann, Angew. Chem. Int. Ed., 11 (1972) 292.
- 13 G. Boche et D. Martens, Angew. Chem. Int. Ed., 11 (1972) 724.
- 14 J.P. Marino et W.B. Mesbergen, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 4050.
- 15 G.F. Luteri et W.T. Ford, J. Org. Chem., 42 (1977) 820.
- 16 W.T. Ford et G.F. Luteri, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 5330.
- 17 E.W. Colvin, J. Chem. Soc. Rev., 7 (1978) 15.
- 18 J.H. Edwards et F.J. McQuillin, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1977) 838.
- 19 G.R. Buell, R. Corriu, C. Guerin, L. Spialter, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 7424.
- 20 P. Courtot, J.Y. Salaun, R. Rumin, Bull. Soc. Chim. Fr., (1977) 754.
- 21 L.F. Hatch, G.E. Journeay, J. Amer. Chem. Soc., 75 (1953) 3712.
- 22 S.F. Reed, J. Org. Chem., 30 (1965) 3238.
- 23 A. Ottolenghi, M. Fridkin, A. Zilkha, Can. J. Chem., 41 (1963) 2977.
- 24 M.G. Young, J.F. Lane, A. Loshokoff, S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc., 59 (1937) 2441.
- 25 F. Barbot, Ph. Miginiac, Bull. Soc. Chim. Fr., (1977) 113.
- 26 A. Favorski, Bull. Soc. Chim., (1936) 1730.