

*Journal of Organometallic Chemistry*, 155 (1978) 271—283  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**ACTION D'ORGANOMETALLIQUES  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{M}$  (M = MgCl, ZnBr, Li) SUR LES CÉTONES ET LES ALDÉHYDES. ETUDE DE LA REVERSIBILITE DE LA REACTION**

F. GERARD et Ph. MIGINIAC \*

*Laboratoire de Chimie des Organométalliques, Groupe de Recherches de Chimie Organique, Université de Poitiers, 86022 Poitiers (France)*

(Reçu le 10 février 1978)

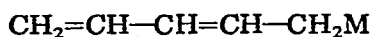
**Summary**

The reactivity of  $\alpha$ -ethylenic  $\gamma$ -acetylenic organometallics  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{M}$  (M = MgCl, ZnBr, Li) towards aldehydes and ketones has been studied in comparison with the reactivity of  $\alpha,\gamma$ -biethylenic organometallics  $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{M}$ . The reversibility of these reactions shows more difficulty with enynic organometallics than with biethylenic organometallics.

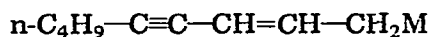
**Résumé**

Une étude de la réactivité d'organométalliques  $\alpha$ -éthyléniques  $\gamma$ -acétyléniques  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{M}$  (M = MgCl, ZnBr, Li) sur les aldéhydes et les cétones a été faite en la comparant au cas d'organométalliques  $\alpha,\gamma$ -diéthyléniques  $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{M}$ . En ce qui concerne la réversibilité de ces réactions, elle intervient plus difficilement en série ènyne qu'en série diène.

Dans un précédent travail [1,2], nous avons étudié la réactivité d'organométalliques  $\alpha,\gamma$ -diéthyléniques I vis à vis des aldéhydes et des cétones; nous avons précisé dans quelles conditions de telles réactions de condensation pouvaient être réversibles. Dans ce mémoire, nous avons étudié, à titre de comparaison, la réactivité d'organométalliques  $\alpha$ -éthyléniques  $\gamma$ -acétyléniques: en pratique, nous avons considéré le cas du magnésien II, du zincique III et du lithien IV.



(I)



(II) M = MgCl

(III) M = ZnBr

(IV) M = Li

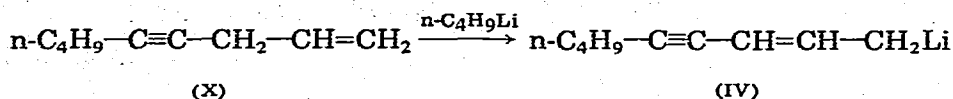
## Préparation des organométalliques

(1) *Cas du magnésien.* La littérature fait état de la préparation de magnésiens à partir d'halogénures V, VI et VII:  $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCHXR}$  (V),  $\text{R} = \text{H}$  [3-5,8],  $\text{R} = \text{CH}_3$  [4-6,8];  $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{R})=\text{CHCH}_2\text{X}$  (VI),  $\text{R} = \text{CH}_3$  [4-6,8],  $\text{R} = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$  [7];  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCHXR}$  (VII),  $\text{R} = \text{H}$  [4,5,8],  $\text{R} = \text{CH}_3$  [6]. Au sein de l'éther, l'attaque du magnésium par le chlorure  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$  (VIII) n'est régulière qu'à  $5^\circ\text{C}$ ; à température inférieure, le magnésium n'est plus attaqué. Même en opérant à  $5^\circ\text{C}$ , la réaction de formation du magnésien est concurrencée par une réaction de duplication. Au sein du THF, le magnésium est attaqué entre  $-15$  et  $-5^\circ\text{C}$ , mais cette réaction ne conduit pratiquement qu'aux seuls carbures de doublement.

Le spectre infra-rouge du magnésien II (voir partie expérimentale) ne permet pas de lui attribuer une structure vinylallénique analogue à celle qui a été observée chez les magnésiens dérivant d'halogénures V et VI [4]. C'est pourquoi nous conviendrons de représenter ce magnésien, ainsi que le zincique et le lithien correspondants, par une structure d'ényne conjugué, sans préjuger pour autant de la structure réelle de ces réactifs.

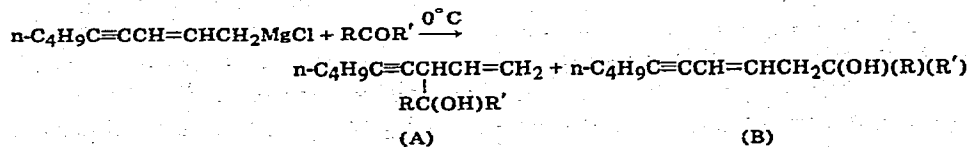
(2) *Cas du zincique.* Il est possible de préparer le zincique des bromures V ( $\text{X} = \text{Br}$ ,  $\text{R} = \text{H}$  ou  $\text{CH}_3$ ) [3,15]. Nous avons constaté qu'à température ambiante et au sein du THF, le zinc est attaqué par le bromure  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$  (IX) avec disparition pratiquement totale du métal.

(3) *Cas du lithien.* Pour atteindre le lithien IV, nous avons réalisé une réaction de métallation au niveau du carbure X:



Afin d'éviter la réaction de dimétallation qui intervient facilement au niveau des ényne-1,4 [11-14], nous avons opéré en introduisant du butyllithium dans un léger excès de carbure X dilué d'éther et maintenu à  $0^\circ\text{C}$ : dans ces

TABLEAU 1  
ACTION DU MAGNESIEN II SUR LES CETONES



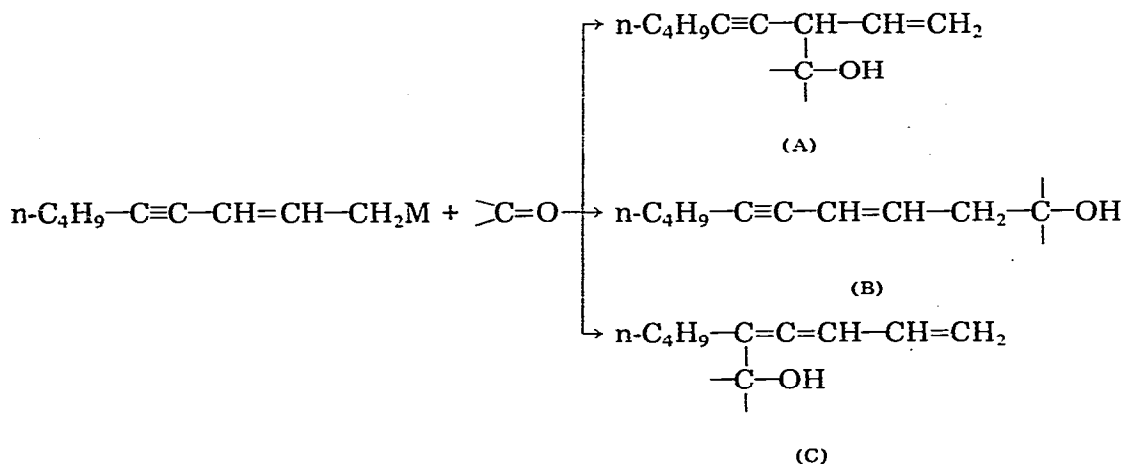
RCGR'	Rdt. (%)	A (%)	B (%)
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	53	95	5
$\text{CH}_3\text{COi-C}_3\text{H}_7$	72	80	20 <sup>b</sup>
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CO}n\text{-C}_4\text{H}_9$	60	85	15 <sup>b</sup>
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{COi-C}_3\text{H}_7$	<sup>a</sup>	0	100 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> L'alcool B distille en même temps que les carbures de doublement du magnésien. <sup>b</sup> *cis/trans* 60/40.  
<sup>c</sup> *cis/trans* 85/15.

conditions, la réaction de monométtallation est pratiquement totale et la condensation ultérieure d'un composé carbonylé se fait avec un assez bon rendement. Le lithien ainsi préparé est exempt de carbures de doublement, ce qui est un avantage appréciable par rapport au zincique et surtout au magnésien. L'hydrolyse de ce lithien conduit à un mélange 70/30 de carbures X et  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_3$  (XI) (rdt. 73%).

### Réactions sur quelques composés carbonylés

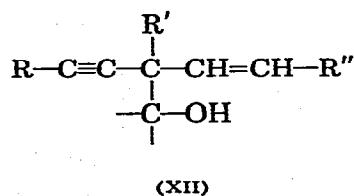
L'action d'un organométallique  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{M}$  sur un aldéhyde ou une cétone peut théoriquement conduire, après hydrolyse, à trois alcools A, B et C:



Dans la mesure où l'alcool A est un produit cinétique, on peut espérer, en se plaçant dans des conditions où la réaction qui lui donne naissance est réversible, voir apparaître une certaine quantité des alcools B et/ou C; en effet, ces alcools sont vraisemblablement des produits plus stables que l'alcool A puisqu'ils présentent un système de liaisons multiples conjuguées. On note également que les alcools B, stériquement moins encombrés que les alcools A, doivent être plus stables que ces derniers.

#### (1) Cas du magnésien $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{MgCl}$ (Tableau 1)

La littérature indique que les magnésiens dérivant d'halogénures V, VI et VII agissent sur les cétones et aldéhydes saturés [5] ainsi que sur les cétones et aldéhydes conjugués non cycliques [8] pour conduire uniquement aux alcools XII qui dérivent d'une attaque par l'atome de carbone central du système ényinique.

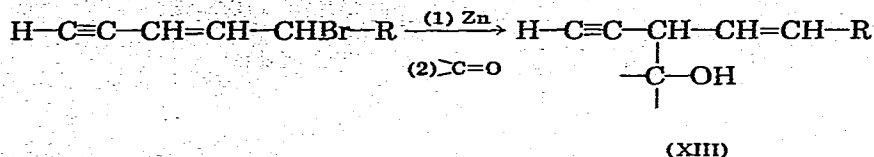


Ce n'est que dans le cas de la cyclohexènone qu'a été décelée une petite quantité d'alcool résultant d'une attaque par le pôle primaire du magnésien [8].

Le magnésien II, lors de sa condensation à 0° sur quelques cétones, conduit à une majorité d'alcool A à côté d'une petite quantité d'alcool B. On remarque cependant que dans le cas de la diisopropylcétone, seul prend naissance l'alcool B, très vraisemblablement pour des raisons d'encombrement stérique.

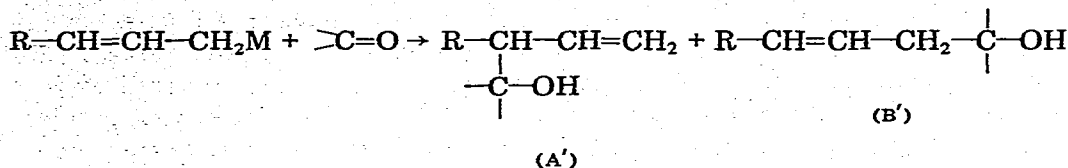
(2) Cas du zincique  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{ZnBr}$

Rappelons tout d'abord que, selon la littérature, les zinciques des bromures V ( $\text{R} = \text{H}$  ou  $\text{CH}_3$ ) [3,15] agissent sur un aldéhyde ou une cétone en donnant uniquement l'alcool XIII qui correspond à une attaque par l'atome de carbone central du système énynique.



(a) Action sur les cétones

( $\alpha$ ) Réaction de condensation à 0° C (Tableau 2). Mis à part le cas de la diisopropylcétone, on obtient pratiquement le seul alcool A: il se forme donc, dans des conditions expérimentales semblables, moins d'alcool B avec le zincique qu'avec le magnésien. Ce résultat est surprenant: on sait [16] en effet qu'un zincique  $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{ZnBr}$  ( $\text{R} = \text{alkyle}$ ) est généralement plus sensible à l'encombrement stérique qu'un magnésien  $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{MgX}$ : en présence d'une même cétone, le zincique conduit le plus souvent à un mélange d'alcool A' et B' alors que le magnésien conduit au seul alcool A' :



( $\beta$ ) Etude de la réversibilité de la réaction (Tableau 3). Nous avons récemment montré [1,2] qu'il est possible de se placer dans les conditions où la réaction de formation d'un alcool A'' à partir du zincique  $\alpha,\gamma$ -diéthylénique XIV est réversible; on peut ainsi préparer un certain nombre d'alcools B''.

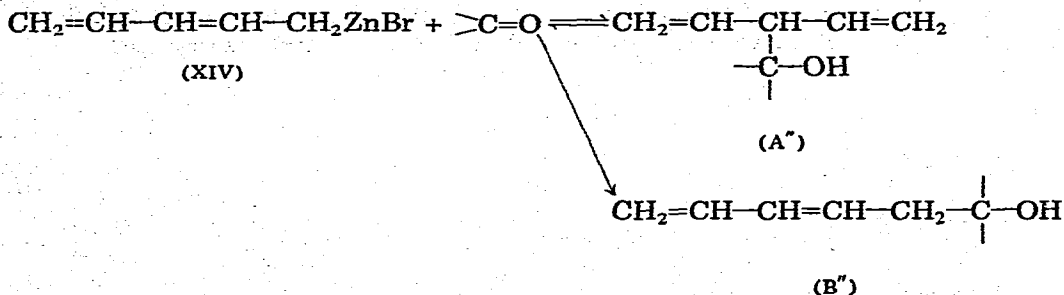
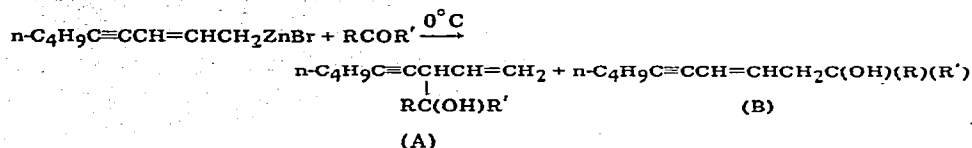


TABLEAU 2  
ACTION DU ZINCIQUE III SUR LES CETONES



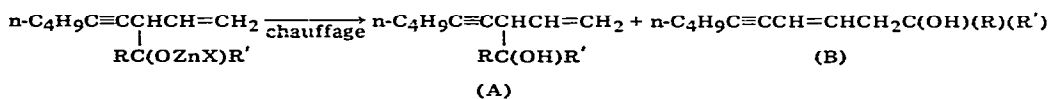
RCOR'	Rdt. (%)	A (%)	B (%)
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	88	100	
CH <sub>3</sub> COi-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	70	97	3
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CO n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	70	98	2
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COi-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	21 <sup>a</sup>		100 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Rendement chromatographique: la distillation est accompagnée d'une réaction de décomposition.

<sup>b</sup> *cis/trans* 86/14.

Nous avons essayé de réaliser une évolution analogue au niveau des alcoolates zinciques correspondant aux alcools A: en principe on pouvait prévoir à la fois une augmentation de la proportion d'alcool B et l'apparition d'une certaine quantité d'alcool vinylallénique C.

TABLEAU 3  
ETUDE DE LA REVERSIBILITE AU NIVEAU DES ALCOLATES ZINCIQUES

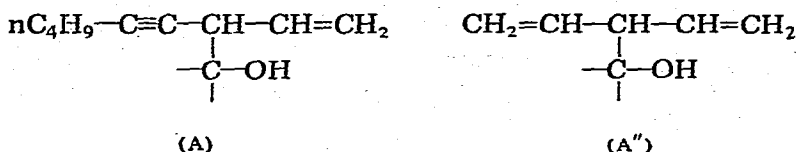


R	R'	Conditions	Rdt. (%)	A (%)	B (%) <sup>b</sup>
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	ROH + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ZnI 72h, 60° C	76	64	36
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	ROH + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ZnBr 5 h, 100° C, HMPT <sup>a</sup>	38	14	86
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Condensation 5 h, 100° C, HMPT <sup>a</sup>	38	14	86
CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	ROH + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ZnI 48 h, 60° C	68	10	90
CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	ROH + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ZnI 1 h, 100° C, HMPT <sup>a</sup>	35	12	88
CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	ROH + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ZnI 5 h, 100° C, HMPT <sup>a</sup>	25	0	100
CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Condensation 5 h, 100° C, HMPT <sup>a</sup>	45	0	100
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Condensation 24 h, 60° C	77	16	84
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	ROH + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ZnBr 5 h, 100° C, HMPT <sup>a</sup>	56	0	100

<sup>a</sup> Addition du HMPT à raison de 1000 ml par mole d'alcoolate puis distillation de THF jusqu'à ce que la température de 100° C soit atteinte dans le milieu. <sup>b</sup> On a sensiblement *cis/trans* 70/30.

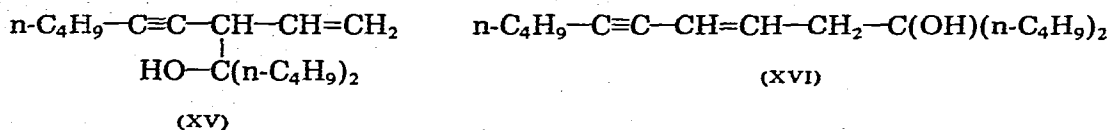
Nos essais ont été réalisés en chauffant l'alcoolate zincique dérivant d'une réaction de condensation usuelle; nous avons également opéré à partir de l'alcoolate zincique provenant de la métallation d'un alcool A par de l'iodure d'éthylzinc ou par du bromure d'allylzinc. Précisons dès maintenant qu'aucune de ces expériences ne donne naissance à un alcool vinylallénique de type C.

Dans le cas de l'acétone, le chauffage fait apparaître une certaine quantité d'alcool B. Cependant, même en maintenant le mélange durant 5 h à 100°C il reste toujours une petite quantité d'alcool A. Rappelons [2] qu'à partir du zincique XIV, l'acétone conduit, après 5 h à 100°C, au seul alcool B". Dans le cas de la méthylisopropylcétone et de la dibutylcétone, un chauffage à 60°C fait apparaître une importante proportion d'alcool B; en maintenant le mélange durant 5 h à 100°C, on obtient le seul alcool B. Rappelons [2] qu'à partir de ces deux cétones et du zincique XIV, un chauffage de 45 h à 60°C est suffisant pour obtenir le seul alcool B". Il s'avère donc que le phénomène de réversibilité apparaît plus difficilement chez un alcoolate zincique dérivant d'un alcool A que chez un alcoolate zincique dérivant d'un alcool A".



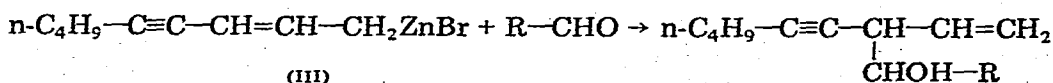
Il n'en reste pas moins que, mis à part le cas de l'acétone, le zincique dérivant d'un bromure  $\text{RC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$  est un réactif de choix pour préparer des alcools tertiaires B qui sont difficilement accessibles par une autre voie.

*Remarque.* Nous avons constaté que le caractère réversible de la réaction de condensation se manifeste dès la température ambiante mais qu'il est alors peu marqué: en effet, en traitant l'alcool XV par de l'iodure d'éthylzinc au sein du THF, on récupère, après 24 h de contact à température ambiante, un mélange renfermant 90% d'alcool XV et 10% d'alcool XVI.



### (b) Action sur les aldéhydes

( $\alpha$ ) *Réaction de condensation à 0°C.* L'action du zincique III sur l'aldéhyde propionique et sur l'aldéhyde isobutyrique conduit, avec un bon rendement, aux seuls alcools XVII de type A: la présence de deux pics voisins lors d'une chromatographie en phase gazeuse sur Carbowax 20 M indique la présence des deux diastéréoisomères possibles.



(XVIIa) R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, rdt. 72%

(XVIIb) R = i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, rdt. 70%

( $\beta$ ) *Etude de la réversibilité de la réaction.* Nous avons essayé de réaliser par

chauffage une évolution de l'alcoolate qui prend naissance à 0°C. A partir de l'aldéhyde propionique, un chauffage de 5 h à 100°C en présence de HMPT entraîne la disparition de l'alcool A, mais nous n'avons pu mettre en évidence ni un alcool B ni un alcool C dans le mélange fort complexe que nous avons obtenu. A partir de l'aldéhyde isobutyrique, on observe de même la disparition de l'alcool A, mais cette fois, nous avons pu mettre en évidence une certaine quantité d'alcool  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{CHOH-i-C}_3\text{H}_7$  (XVIII), de type B, dans le mélange obtenu.

Rappelons [1] qu'en série  $\alpha,\gamma$ -diéthylénique et avec ces mêmes aldéhydes, un chauffage de 5 h à 100°C permet d'obtenir avec un rendement moyen les alcools XIX:  $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{CHOHR}$  (XIX), R =  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ , R =  $i\text{-C}_3\text{H}_7$ .

Il se confirme donc que le phénomène de réversibilité intervient plus difficilement en série énynique qu'en série diènique.

### (3) Cas du lithien $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{Li}$

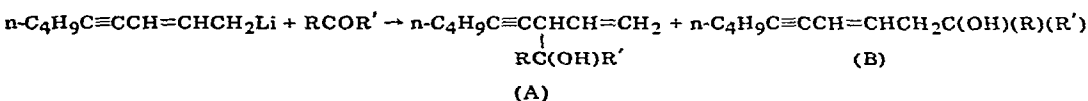
#### (a) Action sur les cétones (Tableau 4)

( $\alpha$ ) Réaction de condensation à 0°C. Il se forme un mélange d'alcools A et B; dans le cas de la diisopropylcétone, l'alcool B est nettement majoritaire.

( $\beta$ ) Etude de la réversibilité de la réaction. Dans le cas de l'acétone, un chauffage de 3 h à 60°C du mélange d'alcoolates lithiens n'entraîne aucune évolution. On sait [2] par contre qu'à partir de cette même cétone et du lithien  $\alpha,\gamma$ -diéthylénique  $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{Li}$  (XX), un chauffage de 3 h à 60°C entraîne une augmentation de la proportion d'alcool B".

Dans le cas de la méthylisopropylcétone, un chauffage de 3 h à 60°C augmente sensiblement la proportion d'alcool B sans pour autant faire disparaître la totalité de l'alcool A. Rappelons [2] que dans les mêmes conditions, le lithien XX conduit au seul alcool B". Dans le cas de la dibutylcétone, le chauffage conduit

TABLEAU 4  
ACTION DU LITHIEN IV SUR LES CETONES



RCOR'	Conditions	Rdt. (%)	A (%)	B (%) <sup>b</sup>
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	0°C	86	55	45
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	0°C puis <sup>a</sup> 3 h, 60°C, THF	80	58	42
CH <sub>3</sub> CO-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0°C	49	40	60
CH <sub>3</sub> CO-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0°C puis <sup>a</sup> 3 h, 60°C, THF	54	18	82
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CO-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0°C	91	40	60
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CO-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0°C puis <sup>a</sup> 3 h, 60°C, THF	65	14	86
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0°C	56	18	82 <sup>c</sup>
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0°C puis <sup>a</sup> 3 h, 60°C, THF	52	0	100 <sup>c</sup>

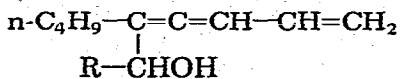
<sup>a</sup> Addition de THF à raison de 1000 ml par mole de lithien mis en oeuvre puis distillation d'un mélange éther/pentane jusqu'à ce que la température de 60°C soit atteinte dans le milieu. <sup>b</sup> Sauf indication contraire on a sensiblement *cis/trans* 50/50. <sup>c</sup> *cis/trans* 85/15.

également à une proportion élevée d'alcool B, mais ce n'est qu'avec la diisopropylcétone que le chauffage conduit au seul alcool B.

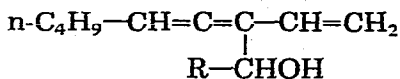
En résumé, il est possible, à partir du lithien IV, de se placer dans des conditions où la réaction de condensation sur une cétone est réversible. Cependant, mis à part le cas de la diisopropylcétone, cette évolution ne conduit, à partir de l'alcool A, qu'à des mélanges d'alcools A et B, alors qu'à partir du lithien XX on observe la transformation totale de l'alcool A'' en alcool B''. Ici encore, le phénomène de réversibilité intervient plus difficilement en série ényinique qu'en série diénique.

(b) Action sur les aldéhydes (Tableau 5)

(α) Réaction de condensation à 0°C. L'aldéhyde propionique et l'aldéhyde isobutyrique conduisent à un mélange d'alcools A et B ainsi qu'à une faible proportion (environ 25%) d'un produit allénique pour lequel on peut envisager, d'après les spectres IR et RMN, soit une structure D, soit une structure E.



(D)



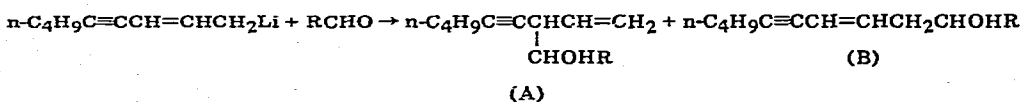
(E)

L'alcool D correspondrait à l'attaque de l'aldéhyde par le pôle allénique du lithien IV tandis que l'alcool E correspondrait à l'isomérisation d'une partie de l'alcool A sous l'influence du lithien qui jouerait le rôle d'une base [5,17]. Il ne nous a pas été possible de trancher entre ces deux possibilités.

(β) Etude de la réversibilité de la réaction. Nous avons chauffé 3 h à 60°C le mélange d'alcoolates lithiens qui prend naissance à 0°C; ce traitement n'entraîne aucune évolution. Ce résultat était prévisible puisque, lors de l'action du lithien α,γ-diéthylénique XX sur un aldéhyde, un chauffage analogue est sans effet [1].

TABLEAU 5

## ACTION DU LITHIEN IV SUR LES ALDÉHYDES



RCHO	Conditions	Rdt. (%)	A (%) <sup>b</sup>	B (%) <sup>c</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO	0°C	60	45	55
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO	0°C puis <sup>a</sup> 3 h, 60°C, THF	75	50	50
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO	0°C	70	41	59
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO	0°C puis <sup>a</sup> 3 h, 60°C, THF	72	43	57

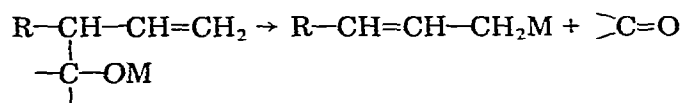
<sup>a</sup> Addition de THF à raison de 1000 ml par mole d'organolithien mis en oeuvre puis distillation d'un mélange éther/pentane jusqu'à ce que la température de 60°C soit atteinte dans le milieu. <sup>b</sup> En fait il s'agit d'un mélange d'alcool A et d'isomère allénique (voir texte). <sup>c</sup> On a sensiblement cis/trans 30/70.



## Conclusion

Les résultats que nous avons obtenus à partir d'organométalliques  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{M}$  montrent que lorsqu'on réalise une réaction de condensation dans les conditions usuelles, une cétone conduit pratiquement au seul alcool A lorsque  $\text{M} = \text{ZnBr}$ ; par contre, lorsque  $\text{M} = \text{MgCl}$  et  $\text{M} = \text{Li}$ , on obtient un mélange d'alcools A et B. A partir d'un aldéhyde, on obtient le seul alcool A lorsque  $\text{M} = \text{ZnBr}$ ; lorsque  $\text{M} = \text{Li}$ , on obtient un mélange d'alcools A et B et d'un isomère allénique.

En ce qui concerne le phénomène de réversibilité, il s'avère que dans des conditions opératoires analogues, il intervient plus difficilement en série enynique  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{M}$  ( $\text{M} = \text{ZnBr}, \text{Li}$ ) qu'en série diénique  $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{M}$ . Cette différence montre que la réaction inverse de la réaction de formation des alcoolates F est plus lente lorsque  $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{C}-$  que lorsque  $\text{R} = \text{CH}_2=\text{CH}-$ .



(F)

Il est vraisemblable que dans les deux séries les alcoolates F ont des stabilités analogues puisque l'encombrement stérique y est du même ordre; il semble donc que l'énergie d'activation de cette réaction inverse soit plus grande en série enynique qu'en série diénique. En l'état actuel de nos connaissances, cette hypothèse est difficile à justifier.

## Partie expérimentale

Spectres IR (exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ ): spectrophotomètre Beckman IR-8; film liquide sur lames de NaCl. Spectres RMN (exprimés en  $\delta$ , ppm); spectrographe Perkin-Elmer 24 A, 60 MHz, solvant  $\text{CCl}_4$ . Les abréviations suivantes sont utilisées: s, singulet; d, doublet; t, triplet; m, multiplet. L'expression "chromatographie préparative en phase gazeuse" est représentée par le sigle CPPG.

*Nonène-1 yne-4 ol-3*. Au magnésien préparé à partir de 1.15 mol de bromure d'éthyle, 1.1 at.g de magnésium et 400 ml d'éther, on ajoute 100 ml de THF, ce qui provoque le reflux de l'éther. Le magnésien étant à  $35^\circ\text{C}$ , on introduit 1 mol d'hexyne-1 diluée dans 100 ml de THF. On introduit une solution de 0.9 mol d'acroléine diluée dans 250 ml d'éther en veillant à ce que la température interne ne dépasse pas  $-55^\circ\text{C}$ . On laisse revenir à température ambiante puis jette sur un mélange glace-acide sulfurique dilué. Rdt. 75%. Eb.  $95^\circ\text{C}/15\text{ mmHg}$ . IR: 3100, 1640, 980 et 920; la vibration  $\text{C}\equiv\text{C}$  apparaît sous la forme d'une raie élargie et très peu intense à 2210–2220.

*Chloro-1 nonène-2 yne-4 (VIII)*. Il a été préparé d'après [18–20]: tout en maintenant la température à  $0^\circ\text{C}$ , on introduit rapidement 125 ml d'acide chlorhydrique 12 N (1.5 mol) dans 0.5 mol de nonène-1 yne-4 ol-3. On agite ensuite 4 h à température ambiante puis décante, extrait à l'hexane, lave à l'eau et sèche sur chlorure de calcium. Rdt. 72%. Eb.  $100\text{--}104^\circ\text{C}/23\text{ mmHg}$ .  $n_D^{20}$

1.4947. Il s'agit d'un mélange *cis/trans* (23/77) dont les constituants ont été séparés (CPPG, phase SE 30). Isomère *cis* (élué en premier). IR: 3060, 2230, 1618. On note également à 1260 la raie fine et intense caractéristique des halogénures  $\alpha$ -éthyléniques [21]. RMN: 2.1–2.5 (m,  $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv$ ); 4.15–4.25 (d,  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 5.45–5.65 (d à structure fine de t,  $\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{}$ ); 5.65–6.15 (2t,  $=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ );  $J(=\text{CH}-\text{CH}_2-)$  6 Hz;  $J(-\text{CH}=\text{CH}-)$  10 Hz. Isomère *trans*. IR: 3060, 2230, 1630, 1250, 950. RMN: 2.1–2.5 (m,  $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv$ ); 4–4.1 (d,  $-\text{CH}_2-\text{Cl}$ ); 5.6–5.8 (d à structure fine de t,  $\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{}$ ); 5.85–6.35 (2t,  $=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ );  $J(=\text{CH}-\text{CH}_2-)$  6 Hz;  $J(-\text{CH}=\text{CH}-)$  16 Hz.

*Bromo-1 nonène-2 yne-4 (IX)*. Il a été préparé d'après [4]. Dans 340 ml d'acide bromhydrique 8.8 N (3 mol) maintenu à  $-10^\circ\text{C}$ , on ajoute 1 mol de nonène-1 yne-4 ol-3 puis on agite une nuit à  $0^\circ\text{C}$ . Après décantation, extraction à l'hexane et lavage à l'eau, on sèche sur chlorure de calcium. Rdt. 98%. Eb.  $95-113^\circ\text{C}/15\text{ mmHg}$ . Il s'agit d'un mélange *cis/trans* (40/60). Ce bromure est très vésicant.

*Nonène-1 yne-4 (X)*. Ce carbure peut être préparé par action du bromure d'allyle sur le dérivé sodé de l'hexyne-1 [22]. Nous l'avons obtenu en faisant agir du bromure d'allyle sur le magnésien de l'hexyne-1 en présence de chlorure cuivreux selon [13,23–26]. Rdt. 70%. IR: 3100, 1640, 990, 915. La vibration  $\text{C}\equiv\text{C}$  est pratiquement invisible. RMN: 2–2.4 (m,  $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv$ ); 2.75–3 (m,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$ ); 4.8–6.2 (m,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

*Magnésien II*. On recouvre 6 g (0.25 at.g) de magnésium de 10 ml d'éther puis on introduit quelques gouttes de dibromo-1,2 éthane. Après refroidissement, à  $+5^\circ\text{C}$ , on introduit en 3 h une solution de 0.1 mol de chlorure VIII dans 40 ml d'éther. On agite ensuite 0.5 h à  $+5^\circ\text{C}$  puis on décante l'excès de magnésium. Ce magnésien ne présente pas, en infra-rouge, la bande d'absorption à  $1885-1890\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des magnésiens alléniques [9]. Par contre, on observe d'une part deux bandes à 1615 et  $1630\text{ cm}^{-1}$  et d'autre part deux bandes très voisines à 2220 et  $2230\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes sont à rapprocher d'une part des bandes à 1611 et  $1632\text{ cm}^{-1}$  qui apparaissent dans le magnésien du bromure (ou du chlorure) de crotyle dans l'éther [10] et d'autre part de l'absorption à  $2190-2260\text{ cm}^{-1}$  caractéristique d'un groupement  $\text{C}\equiv\text{C}$ .

*Zincique III*. On recouvre 20 g (0.3 at.g) de zinc en poudre par le minimum de THF puis on introduit quelques gouttes de dibromo-1,2 éthane. Après retour à  $20^\circ\text{C}$ , on introduit en 1.5 h une solution de 0.13 mol de bromure IX dans 70 ml de THF: la réaction est très peu exothermique. On agite encore 0.5 h. Par pesée du zinc restant, on constate la disparition d'un équivalent de zinc.

*Lithien IV*. On introduit assez rapidement 150 ml d'une solution 0.7 M de butyllithium dans le pentane (0.105 mol) dans un mélange de 0.12 mol de carbure X en solution dans 100 ml d'éther, tout en maintenant la température à  $0^\circ\text{C}$ . La métallation est légèrement exothermique: la solution devient jaune orange et on observe un dégagement de butane. Le retour à température ambiante conduit à une couleur rouge sombre. On chauffe à reflux durant 15 min environ, jusqu'à ce que le dégagement de butane cesse.

*Nonène-2 yne-4 XI*. Dans une suspension de 6 g (0.16 mol) d'hydrure de lithium et d'aluminium dans 100 ml d'éther, on introduit, tout en maintenant la température à  $-10^\circ\text{C}$ , une solution de 0.1 mol de bromure IX dans 50 ml d'éther. On agite une nuit à température ambiante puis traite à  $-10^\circ\text{C}$  par 80 ml

d'eau. Rdt. 70%. Eb. 50–57° C/12 mmHg.  $n_D^{20}$  1.4647. Il s'agit d'un mélange *cis/trans* (30/70) dont les constituants ont été isolés (CPPG, phase SE 30). Isomère *cis* (élué en premier). RMN: 1.75–1.9 (d, =CH–CH<sub>3</sub>); 2.1–2.5 (m, –CH<sub>2</sub>–C≡); 5.3–5.55 (d apparent, ≡C–CH=); 5.55–6.1 (2 quartets, =CH–CH<sub>3</sub>);  $J(=CH–CH_3)$  6 Hz;  $J(–CH=CH–)$  12 Hz. Isomère *trans*. RMN: 1.65–1.8 (d, =CH–CH<sub>3</sub>); 2–2.5 (m, –CH<sub>2</sub>–C≡); 5.25–5.55 (d apparent, ≡C–CH=); 5.65–6.3 (2 quartets, =CH–CH<sub>3</sub>);  $J(=CH–CH_3)$  6 Hz;  $J(–CH=CH–)$  16 Hz.

### Réactions de condensation

Au magnésien II dérivant de 0.1 mol de chlorure VIII, on ajoute 0.07 mol de composé carbonylé. Au zincique III dérivant de 0.13 mol de bromure IX, on ajoute 0.1 mole de composé carbonylé. Au lithien IV dérivant de 0.105 mol de butyllithium et 0.12 mol de carbure X, on ajoute 0.07 mol de composé carbonylé. Dans chaque cas, le composé carbonylé est dilué de son volume d'éther et la condensation est réalisée à 0° C. En chromatographie en phase gazeuse sur phase SE 30, les temps d'éluions vont en croissant lorsqu'on décrit la série: alcool A, alcool B *cis*, alcool B *trans*.

*Alcools A (Tableau 6)*. IR: 3500 (R et R' alkyles), 3430 (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = H), 3490 (R = i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = H); 3095, 1640, 995, 910; la vibration C≡C est pratiquement invisible. RMN: 1.9–2.5 (m, CH<sub>2</sub>–C≡); 2.85–3.15 (d, –CH–CH=, R = R' = CH<sub>3</sub>); 3–3.3 (d, –CH–CH=, R = CH<sub>3</sub>, R' = i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> et R = R' = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>); 3.1–3.4 (d, –CH–CH=, R = R' = i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>); 2.85–3.4 (m, –CH–CH=, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = H et R = i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = H); 3.2–3.7 (m, –CHOH–, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); 2.9–3.4 (m, –CHOH–, R = i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>); 4.9–5.6 (m, =CH<sub>2</sub>); 5.6–6.2 (m, –CH=).

*Mise en évidence de la formation d'un alcool allénique lors de l'action du lithien IV sur un aldéhyde*. L'action du lithien IV sur l'aldéhyde isobutyrique conduit à une fraction (Eb. 90–150° C/14 mmHg) qui contient essentiellement un mélange "alcool A + isomère allénique" et "alcool B" dans le rapport 41/59. A 0.06 mol de ce mélange dilué de 50 ml de THF, on ajoute 0.08 mol de zincique du bromure d'allyle préparé au sein du THF [27]; on ajoute alors 60 ml de HMPT

TABLEAU 6

PROPRIETES PHYSIQUES DES ALCOOLS n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>C≡CCHCH=CH<sub>2</sub>

RC(OH)R'

(A)

R	R'	Eb. (° C/mmHg)	$n_D^{20}$
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> <sup>a</sup>	95–97/11	1.4670
CH <sub>3</sub>	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>b</sup>	113–115/15	1.4693
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>c</sup>		1.4679
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>b,d</sup>	132–133/0.5	1.4682
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H <sup>a</sup>	108/12	1.4656
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H <sup>a</sup>	90–93/1	1.4642

<sup>a</sup> Synthèse à partir de l'organozincique. <sup>b</sup> Synthèse à partir de l'organozincique suivie d'un fractionnement pour éliminer la petite quantité d'alcool B qui se forme en même temps. L'alcool A est ainsi obtenu avec un rendement de 60%. <sup>c</sup> Synthèse à partir de l'organolithien puis isolément par CPPG phase SE 30.

<sup>d</sup> Il est impératif de distiller cet alcool sous vide poussé. La chromatographie en phase vapeur conduit à une certaine quantité de nonanone-5 provenant d'une décomposition thermique caractéristique des alcools β-éthyléniques.

puis distille du THF jusqu'à ce que la température de 100°C soit atteinte dans le milieu. On maintient à 100°C durant 5 h et obtient, après traitements usuels, une fraction (Eb. 100–128°C/1 mmHg) qui renferme 16% d'isomère allénique et 84% d'alcool B. L'isomère allénique a été isolé par CPPG, phase SE 30. IR: 3405, 3080, 1940, 1612, 990, 895. RMN: 3.6–3.7 (d,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CHOH}-\text{C}=\text{}$ ); 5.9 (m,  $-\text{CH}=\text{C}=\text{}$ ). Lors de l'action du lithien IV sur l'aldéhyde propionique, l'impureté allénique se manifeste dans le spectre RMN par un triplet 3.95–4.15 ( $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CHOH}-\text{C}=\text{}$ ) et un multiplet à 5.9 ( $-\text{CH}=\text{C}=\text{}$ ).

Alcools B (Tableau 7). IR: 3400–3500; 2220 (faible); les isomères *trans* présentent une raie forte à 960  $\text{cm}^{-1}$ .

RMN: R et R' alkyles: les protons  $=\text{CH}-\text{CH}_2-$  émergent sous forme d'un doublet du massif des protons  $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv$ ; 2.35–2.45 (d,  $=\text{CH}-\text{CH}_2-$ , isomère *cis*, R = R' =  $\text{CH}_3$ , R = R' =  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ , R =  $\text{CH}_3$  et R' =  $i\text{-C}_3\text{H}_7$ ); 2.45–2.55 (d,  $=\text{CH}-\text{CH}_2-$ , isomère *cis*, R = R' =  $i\text{-C}_3\text{H}_7$ ); 2.15–2.25 (d,  $=\text{CH}-\text{CH}_2-$ , isomère *trans*, R = R' =  $\text{CH}_3$ , R = R' =  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ , R =  $\text{CH}_3$  et R' =  $i\text{-C}_3\text{H}_7$ ); 2.2–2.3 (d,  $=\text{CH}-\text{CH}_2-$ , isomère *trans*, R = R' =  $i\text{-C}_3\text{H}_7$ ); dans tous les cas  $J(=\text{CH}-\text{CH}_2-)$  8 Hz; 2–2.6 (m,  $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv$ ); 5.25–5.7 (d élargi,  $\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{}$ );  $J(-\text{CH}=\text{CH}-)$  11 Hz (isomère *cis*) et 16 Hz (isomère *trans*); 5.7–6.2 (2t,  $=\text{CH}-\text{CH}_2-$ , isomère *cis*); 5.8–6.4 (quintuplet apparent provenant du recouvrement de 2t,  $=\text{CH}-\text{CH}_2-$ , isomère *trans*).

R = alkyle, R' = H: 2.1–2.6 (m,  $=\text{CH}-\text{CH}_2-$  et  $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv$ ); 3.3–3.8 (m,  $-\text{CHOH}-$ , R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ ); 3.2–3.7 (m,  $-\text{CHOH}-$ , R =  $i\text{-C}_3\text{H}_7$ ); 5.25–5.7 (d élargi,  $\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{}$ );  $J(-\text{CH}=\text{CH}-)$  11 Hz (isomère *cis*) et 16 Hz (isomère *trans*); 5.7–6.2

TABLEAU 7

PROPRIETES PHYSIQUES DES ALCOOLS  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{R})(\text{R}')$ 

(B)

R	R'	Eb. (°C/mmHg) <sup>a</sup>	$n_D^{20}$
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3^b$	118–125/12	1.4843
$\text{CH}_3$	$i\text{-C}_3\text{H}_7^c$	136–138/11	1.4860
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_4\text{H}_9^d$	135–145/0.5	1.4823
$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$i\text{-C}_3\text{H}_7^e$	115–118/0.5	1.4904
$\text{C}_2\text{H}_5$	H <sup>f</sup>		
$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H <sup>g</sup>	137–141/17	1.4822

<sup>a</sup> Les constantes indiquées sont relatives au mélange *cis-trans* obtenu. <sup>b</sup> A l'alcoolate zincique dérivant de 0.1 mol d'acétone, on ajoute 130 ml de HMPT puis maintient durant 5 h à 100°C après distillation d'une partie du THF. Après traitements usuels, on obtient une fraction (Eb. 110–130°C/12 mmHg) dans laquelle A/B 14/86. Après deux fractionnements, on obtient (rdt. 30%) une fraction (Eb. 118–125°C/12 mmHg) ne renfermant plus que 5% d'alcool A. <sup>c</sup> On opère comme à partir de l'acétone. Après deux fractionnements, on obtient (rdt. 45%) une fraction (Eb. 136–138°C/11 mmHg) d'alcool B pur à 97%. <sup>d</sup> On introduit 0.075 mol d'alcool A pur, dilué de 50 ml de THF, dans l'organozincique dérivant de 0.1 mol de bromure d'allyle. Après addition de 100 ml de HMPT et distillation d'une partie du THF, on maintient durant 5 h à 100°C. <sup>e</sup> A l'alcoolate lithien dérivant de 0.07 mol de diisopropylcétone on ajoute 105 ml de THF puis maintient à 60°C durant 3 h après distillation d'une partie d'un mélange éther/pentane. <sup>f</sup> On opère à partir de l'organolithien ce qui conduit (rdt. 60%) à une fraction (Eb. 95–130°C/14 mmHg) renfermant un mélange "alcool A + isomère allénique" et "alcool B" 45/55. L'alcool B est isolé par CPPG, phase SE 30. <sup>g</sup> A l'alcoolate zincique dérivant de 0.1 mol d'aldéhyde isobutyrique, on ajoute 100 ml de HMPT puis maintient durant 5 h à 100°C. On obtient (rdt. 19%) une fraction (Eb. 137–141°C/17 mmHg) d'alcool B pur à 88% et exempté d'alcool A. L'alcool B est isolé par CPPG, phase SE 30.

(2t, =CH—CH<sub>2</sub>—, isomère *cis*); 5.7—6.3 (quintuplet apparent provenant du recouvrement de 2t, =CH—CH<sub>2</sub>—, isomère *trans*); dans tous les cas  $J(=CH-CH_2-)$  7 Hz.

## Bibliographie

- 1 F. Gerard et Ph. Miginiac, Bull. Soc. Chim. Fr., (1974) 1924.
- 2 F. Gerard et Ph. Miginiac, Bull. Soc. Chim. Fr., (1974) 2527.
- 3 L. Miginiac Groizeleau, Ph. Miginiac et Ch. Prevost, Bull. Soc. Chim. Fr., (1965) 3560.
- 4 J.P. Dulcère, J. Gore et M.L. Roumestant, Bull. Soc. Chim. Fr., (1974) 1119.
- 5 M.L. Roumestant, J.P. Dulcère et J. Gore, Bull. Soc. Chim. Fr., (1974) 1124.
- 6 A. Doutheau et J. Gore, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 283 (1976) 355.
- 7 M.L. Roumestant, M. Malacria et J. Gore, Synthesis, (1976) 755.
- 8 M.L. Roumestant, P. Place et J. Gore, Tetrahedron, 33 (1977) 1283.
- 9 E. Favre et M. Gaudemar, Bull. Soc. Chim. Fr., (1968) 3724.
- 10 B. Gross, Bull. Soc. Chim. Fr., (1967) 3605.
- 11 J. Klein et S. Brenner, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 3094.
- 12 J. Klein et S. Brenner, J. Organometal. Chem., 18 (1969) 291.
- 13 J. Klein et S. Brenner, Tetrahedron, 26 (1970) 5807.
- 14 J. Klein, S. Brenner et A. Medlik, Israel J. Chem., 9 (1971) 177.
- 15 H.B. Henbest, E.R.H. Jones et I.M.S. Walls, J. Chem. Soc., (1950) 3646.
- 16 L. Miginiac et G. Courtois, J. Organometal. Chem., 69 (1974) 1.
- 17 J. Grimaldi et M. Bertrand, Bull. Soc. Chim. Fr., (1971) 947.
- 18 I.M. Heilbron, E.R.H. Jones, R.N. Lacey, J.T. McCombie et R. Raphael, J. Chem. Soc., (1945) 77.
- 19 M. Santelli et M. Bertrand, Bull. Soc. Chim. Fr., (1973) 2331.
- 20 I. Bell, E.R.H. Jones et M.C. Whiting, J. Chem. Soc., (1957) 2597.
- 21 H.E. Hallam et K. Smith, Tetrahedron Lett., (1977) 379.
- 22 M. Bourgain et J.F. Normant, Bull. Soc. Chim. Fr., (1973) 1777.
- 23 J.P. Danehy, D.B. Killian et J.A. Nieuwland, J. Amer. Chem. Soc., 58 (1936) 611.
- 24 L. Brandsma, Preparative acetylenic chemistry, Elsevier, Amsterdam, 1971 p. 51.
- 25 H. Normant et Th. Cuvigny, Bull. Soc. Chim. Fr., (1957) 1447.
- 26 M. Winter et F. Gautschi, Helv. Chim. Acta, 45 (1962) 2567.
- 27 M. Gaudemar, Bull. Soc. Chim. Fr., (1962) 974.