

## ORGANOMETALLIQUES (M = Mg, Zn, Al) DERIVANT DE BROMURES $\alpha$ -ALLENIQUES

### II \*. REACTIVITE VIS A VIS DES DERIVES CARBONYLES

J. PORNET, B. RANDRIANOELINA et L. MIGINIAC

*Laboratoire de Synthèse Organique, Groupe de Recherches de Chimie Organique, Université de Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)*

(Reçu le 15 février 1979)

#### Summary

Organomagnesium compounds prepared from  $\alpha$ -allenic bromides react readily with aliphatic and aromatic aldehydes and ketones to give in most cases a mixture of a  $\beta$ -allenic and a dienic alcohol. They react with aldimines which leads to a dienic secondary amine. The corresponding organozinc compounds react readily with aldehydes, while yields are low with ketones; in all cases, only the  $\beta$ -allenic alcohols are formed. The reaction of the corresponding organoaluminum compounds with aldehydes, ketones and ketals give  $\beta$ -allenic products in good yields.

#### Résumé

Les magnésiens issus de bromures  $\alpha$ -alléniques agissent facilement sur les aldéhydes et cétones, aliphatiques et aromatiques, et conduisent généralement à un mélange de deux alcools, l'un à structure allénique, l'autre à structure diénique conjuguée; ils réagissent également avec les aldimines pour conduire à une amine à structure diénique. Les zinciques correspondants réagissent aisément avec les aldéhydes et plus difficilement avec les cétones, mais conduisent dans tous les cas uniquement à l'alcool  $\beta$ -allénique. La réaction des aluminiques avec les aldéhydes, les cétones et les acétals a lieu dans de bonnes conditions; il se forme dans tous les cas uniquement le composé  $\beta$ -allénique.

---

#### Introduction

Dans le mémoire précédent [1], nous avons réalisé la préparation de magnésiens, zinciques et aluminiques à partir des trois bromures primaires  $\alpha$ -alléniques:

---

\* Pour partiè I voir réf. 1.

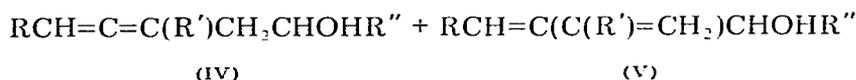
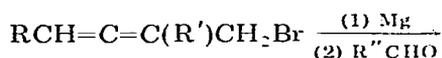
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$  (I),  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$  (II), et  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$  (III).

Ces organométalliques correspondent à un mélange de deux structures: l'une allénique, l'autre diénique conjuguée [1].

Après avoir examiné leur comportement vis à vis des dérivés halogénés, nous nous proposons d'étudier leur action sur les aldéhydes, les cétones, les aldimines, les acétals, les esters et l'anhydride carbonique.

### (1) Action sur les aldéhydes

Il avait déjà été remarqué que lors de son action sur un aldéhyde, un magnésien issu d'un bromure  $\alpha$ -allénique conduisait en général à un mélange de deux alcools secondaires IV et V, l'un de structure allénique, l'autre de structure diénique [2-6]:



Les proportions des alcools IV et V semblent varier beaucoup en fonction de la nature de R, R' et R'' [2-6].

La réaction entre les magnésiens, zinciques et aluminiques issus de I, II et III et les aldéhydes isobutyrique et benzoïque a été réalisée dans tous les cas à température voisine de 5-10°C. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.

Nous constatons que les magnésiens conduisent généralement à un mélange d'alcools IV et V, les proportions IV/V variant notablement selon la nature de R, R' et R'', et pour R, R', R'' donnés, avec la nature du solvant (éther ou THF).

Par contre, contrairement aux magnésiens, les zinciques et les aluminiques conduisent toujours au seul alcool allénique IV; nos résultats démontrent donc que ce fait signalé auparavant dans un seul cas [4] est tout à fait général, quel que soit le bromure  $\alpha$ -allénique considéré et quel que soit l'aldéhyde (aliphatique ou aromatique) envisagé.

L'action sur les aldéhydes des zinciques et aluminiques issus de bromures  $\alpha$ -alléniques constitue donc une bonne méthode de synthèse des alcools secondaires  $\beta$ -alléniques.

*Remarque:* Compte tenu du fait que la réaction entre un dérivé carbonylé et un zincique issu d'un bromure  $\alpha$ -éthylénique est dans certains cas une réaction réversible [7,8], nous avons étudié l'éventuelle réversibilité de la réaction dans le cas des zinciques dérivant de I, II et III. Malgré plusieurs essais, ce phénomène n'a pas pu être mis en évidence.

### (2) Action sur les cétones

L'action de ces organométalliques sur les cétones est susceptible de conduire au mélange des deux alcools tertiaires VI et VII:

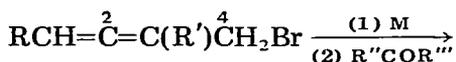
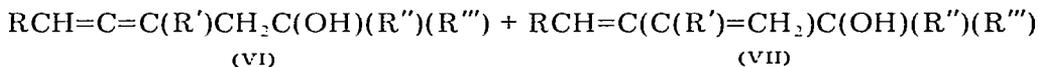


TABLEAU 1  
ACTION SUR LES ALDEHYDES

| Bromure<br>$\alpha$ -allénique | M/solvant                             | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ |                            | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ |                        |
|--------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------------|------------------------|
|                                |                                       | Rdt. (%)                      | Composition du<br>mélange  | Rdt. (%)                         | Composition<br>mélange |
| I                              | MgBr/éther                            | 40                            | IV <sup>b</sup> 10<br>V 90 | 89 <sup>a</sup>                  | IV 10<br>V 90          |
| I                              | ZnBr/THF                              | 20                            | IV 95<br>V 5               | 47                               | IV 97<br>V 3           |
| I                              | $\text{Al}_{2/3}\text{Br}/\text{THF}$ | 27                            | IV 100<br>V 0              | 26                               | IV 100<br>V 0          |
| II                             | MgBr/éther                            | 82                            | IV 74<br>V 26              | 90                               | IV 73<br>V 27          |
| II                             | ZnBr/THF                              | 39                            | IV 100<br>V 0              | 59                               | IV 100<br>V 0          |
| II                             | $\text{Al}_{2/3}\text{Br}/\text{THF}$ | 77                            | IV 100<br>V 0              | 90                               | IV 100<br>V 0          |
| III                            | MgBr/éther                            | 40                            | IV 87<br>V 13              | 70                               | IV 5<br>V 95           |
| III                            | ZnBr/THF                              | 74                            | IV 100<br>V 0              | 95                               | IV 100<br>V 0          |
| III                            | $\text{Al}_{2/3}\text{Br}/\text{THF}$ | 12                            | IV 100<br>V 0              | 15                               | IV 100<br>V 0          |
|                                |                                       |                               | +                          |                                  | +                      |
|                                |                                       |                               | polymères                  |                                  | polymères              |

<sup>a</sup> Au sein du THF, on obtient IV/V64/36, Rdt. 77%. <sup>b</sup>  $\text{RCH}=\text{C}=\text{C}(\text{R}')\text{CH}_2\text{CHOHR}''$  (IV) et  $\text{RCH}=\text{C}-\text{C}(\text{R}')=\text{CH}_2\text{CHOHR}''$  (V).



L'action des organométalliques sur la dipropylcétone et sur l'acétophénone a été effectuée dans tous les cas à 20°C. Les résultats obtenus figurent dans le Tableau 2.

Ils permettent de faire les observations suivantes: (a) Les magnésiens agissent sur une cétone aliphatique ou aromatique, en conduisant généralement au mélange des deux alcools VI et VII, sauf dans le cas du magnésien issu du bromure II. Dans les autres cas, l'alcool VII prédomine avec la cétone aliphatique, tandis que l'alcool VI est le principal produit obtenu avec la cétone aromatique; ces résultats sont en accord avec ceux observés par réf. 5, qui les justifient par une réaction préférentielle du C(2) avec les réactifs électrophiles "mous" [9,10] et du C(4) avec les réactifs électrophiles "durs". (b) Les zinciques agissent difficilement sur une cétone aliphatique, en conduisant cependant uniquement à l'alcool de structure allénique. Il ne nous a pas été possible de mettre en évidence une éventuelle réversibilité de cette réaction [7,8]. Enfin, ils ne réagissent pas avec une cétone aromatique. (c) Les aluminiques agissent sur les cétones aliphatiques et aromatiques. Les rendements sont variables selon la nature de R, R', R'' et R''', mais dans tous les cas la réaction conduit uniquement à l'alcool de structure allénique. Ces réactifs aluminiques peuvent donc convenir pour la synthèse d'alcools tertiaires  $\beta$ -alléniques exempts d'alcools diéniques isomères.

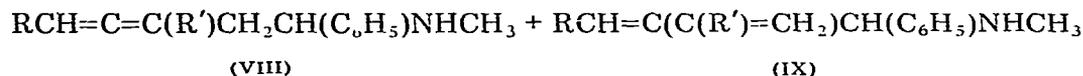
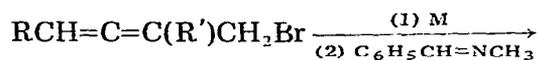
TABLEAU 2  
ACTION SUR LES CETONES

| Bromure<br>$\alpha$ -allénique | M/solvant                | $C_3H_7CO-nC_3H_7$ |                              | $C_6H_5COCH_3$ |                        |
|--------------------------------|--------------------------|--------------------|------------------------------|----------------|------------------------|
|                                |                          | Rdt. (%)           | Composition<br>mélange       | Rdt. (%)       | Composition<br>mélange |
| I                              | MgBr/éther               | 60                 | VI <sup>b</sup> 30<br>VII 70 | 78             | VI 64<br>VII 36        |
| I                              | ZnBr/THF                 | ≤5                 | VI 100<br>VII 0              | 0              |                        |
| I                              | Al <sub>2/3</sub> Br/THF | 26<br>Δ2 h         | VI 100 <sup>a</sup><br>VII 0 | ≤5             | VI 100<br>VII 0        |
| II                             | MgBr/éther               | 60                 | VI 100<br>VII 0              | 66             | VI 100<br>VII 0        |
| II                             | ZnBr/THF                 | ≤5                 | VI 100<br>VII 0              | 0              |                        |
| II                             | Al <sub>2/3</sub> Br/THF | 90                 | VI 100<br>VII 0              | 85             | VI 100<br>VII 0        |
| III                            | MgBr/éther               | 75                 | VI 45<br>VII 55              | 61             | VI 75<br>VII 25        |
| III                            | ZnBr/THF                 | ≤5                 | VI 100<br>VII 0              | 0              |                        |
| III                            | Al <sub>2/3</sub> Br/THF | 10                 | VI 100<br>VII 0              | ≤5             | VI 100<br>VII 0        |

<sup>a</sup> Présence d'une faible quantité (5%) d'alcool  $\beta$ -éthylénique  $CH_2=CHCH(CH_3)C(OH)(C_3H_7)_2$  provenant vraisemblablement d'une réduction partielle de l'alcool VII. <sup>b</sup>  $RCH=C=C(R')CH_2C(OH)(R'')(R''')$  (VI),  $RCH=C(C(R')=CH_2)C(OH)(R'')(R''')$  (VII).

### (3) Action sur la *N*-méthylbenzaldimine

Cette réaction est susceptible de conduire à un mélange de deux amines secondaires VIII et IX:



Les résultats observés en faisant agir cette aldimine sur les organométalliques correspondant à I, II et III, à température voisine de 20°C, sont rassemblés dans le Tableau 3.

Nous remarquons que dans les conditions expérimentales utilisées, seuls les magnésiens donnent lieu à une réaction et le seul produit obtenu dans tous les cas est l'amine à structure diénique IX, quel que soit le solvant (éther ou THF). L'action des magnésiens sur les aldimines peut donc constituer une bonne méthode de synthèse des amines secondaires possédant une structure diénique en  $\beta$  de l'atome d'azote.

TABLEAU 3  
ACTION SUR LA N-METHYL-BENZALDIMINE

| Bromure<br>$\alpha$ -allénique | M                      | $C_6H_5CH=NCH_3$ |                        |
|--------------------------------|------------------------|------------------|------------------------|
|                                |                        | Rdt. (%)         | Composition du mélange |
| I                              | MgBr<br>(éther ou THF) | 40               | { VIII <sup>a</sup> 0  |
|                                |                        | 0                | { IX 100               |
| I                              | ZnBr                   | 0                | — —                    |
| I                              | Al <sub>2/3</sub> Br   | 0                | —                      |
| II                             | MgBr<br>(éther ou THF) | 60               | { VIII 0               |
|                                |                        | 0                | { IX 100               |
| II                             | ZnBr                   | 0                | —                      |
| II                             | Al <sub>2/3</sub> Br   | 0                | —                      |
| III                            | MgBr<br>(éther ou THF) | 52               | { VIII 0               |
|                                |                        | 0                | { IX 100               |
| III                            | ZnBr                   | 0                | —                      |
| III                            | Al <sub>2/3</sub> Br   | 0                | —                      |

<sup>a</sup>  $RCH=C=C(R')CH_2CH(C_6H_5)NHCH_3$  (VIII),  $RCH=C(C(R')=CH_2)CH(C_6H_5)NHCH_3$  (IX).

#### (4) Action sur l'acétal diméthylque du benzaldéhyde

Cette réaction est susceptible de conduire au mélange de deux éthers-oxydes X et XI.

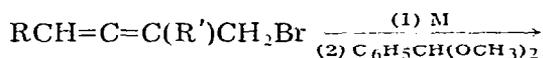
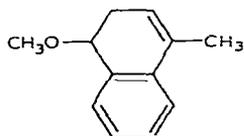
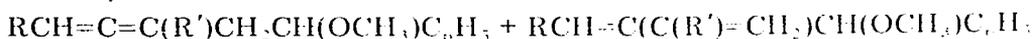


TABLEAU 4  
ACTION SUR L'ACÉTAL DIMETHYLIQUE DU BENZALDEHYDE

| Bromure<br>$\alpha$ -allénique | M                    | $C_6H_5CH(OCH_3)_2$ |                                  |
|--------------------------------|----------------------|---------------------|----------------------------------|
|                                |                      | Rdt. (%)            | Composition du mélange           |
| I                              | MgBr                 | 0                   | —                                |
| I                              | ZnBr                 | 0                   | —                                |
| I                              | Al <sub>2/3</sub> Br | 40                  | { X <sup>a</sup> 91 <sup>b</sup> |
|                                |                      |                     | { XI 9 + résidus                 |
| II                             | MgBr                 | 0                   | —                                |
| II                             | ZnBr                 | 0                   | —                                |
| II                             | Al <sub>2/3</sub> Br | 60                  | { X 100                          |
|                                |                      |                     | { XI 0                           |
| III                            | MgBr                 | 0                   | —                                |
| III                            | ZnBr                 | 0                   | —                                |
| III                            | Al <sub>2/3</sub> Br | 40                  | { X 100                          |
|                                |                      |                     | { XI 0 + résidus                 |

<sup>a</sup>  $RCH=C=C(R')CH_2CH(OCH_3)C_6H_5$  (X),  $RCH=C(C(R')=CH_2)CH(OCH_3)C_6H_5$  (XI). <sup>b</sup> La moitié environ du composé allénique X a subi une réaction de cyclisation en composé bicyclique:





Cette réaction a été effectuée dans tous les cas à température voisine de 20° C.

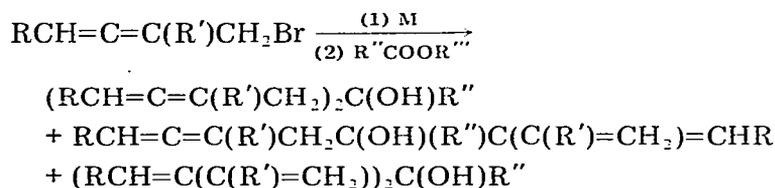
Les résultats réunis dans le Tableau 4 montrent que dans ces conditions, les magnésiens et zinciques n'agissent pas sur les acétals: dans chaque cas on récupère 80 à 90% du produit de départ: par contre, les aluminiques agissent aisément, conduisant pratiquement au seul éther-oxyde X, ce qui constitue une méthode de synthèse commode pour obtenir des éthers-oxydes possédant une structure  $\beta$ -allénique.

En accord avec nos observations, rappelons que parmi les organométalliques  $\alpha$ -éthyléniques, seuls les aluminiques agissent facilement avec les acétals [11]. Selon les auteurs, cette réactivité élevée des aluminiques est vraisemblablement liée à la présence au sein du milieu réactionnel d'entités à caractère électrophile prononcé telles que  $\text{R}_3\text{Al}$ ,  $\text{R}_2\text{AlBr}$ ,  $\text{RAlBr}_2$  et  $\text{AlBr}_3$ ; ces entités forment avec le groupement fonctionnel de l'acétal des complexes fortement polarisés qui sont ensuite attaqués facilement par l'organométallique.

#### (5) Action sur les esters et sur l'anhydride carbonique

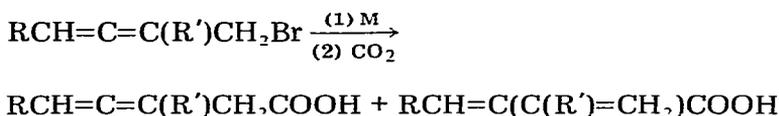
Nous avons envisagé l'action de ces organométalliques sur les fonctions trivalentes et tétravalentes.

En particulier, l'action sur un ester était susceptible de conduire à trois alcools:



Nous avons constaté que si les zinciques paraissent inactifs vis à vis d'un ester tel que le propionate d'éthyle, par contre les magnésiens et aluminiques dérivant de I, II et III donnent lieu à une réaction; malheureusement, les produits formés sont très difficilement identifiables, car ils se décomposent presque totalement malgré les précautions prises lors de leur isolement, soit par distillation sous pression réduite, soit par chromatographie en phase gazeuse préparative.

De même, la carbonatation des magnésiens, zinciques et aluminiques dérivant de I, II et III au moyen de  $\text{CO}_2$  solide n'a permis d'isoler en aucun cas des produits purs correspondant à l'un ou aux deux acides attendus:



Le même phénomène avait déjà été observé lors d'un essai de carbonatation du magnésien dérivant de II [2].

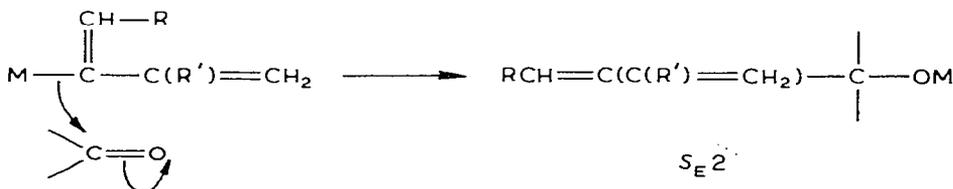
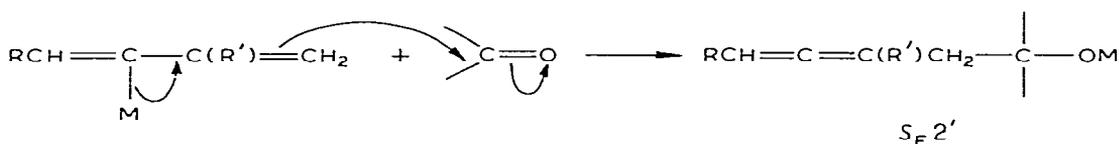
## Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons obtenu les résultats suivants: Les magnésiens formés à partir de bromures  $\alpha$ -alléniques agissent aisément sur les aldéhydes et cétones en conduisant à un mélange de deux alcools, l'un de structure allénique, l'autre de structure diénique. Ces magnésiens agissent également sur les aldimines pour conduire à une amine secondaire de structure diénique uniquement.

Les zinciques agissent aisément sur les aldéhydes, plus difficilement sur les cétones; dans tous les cas, on obtient seulement l'alcool à structure allénique.

Les aluminiques réagissent facilement avec les aldéhydes, les cétones (dans certains cas) et les acétals; dans tous les cas, il se forme uniquement le composé à structure allénique.

En ce qui concerne les mécanismes réactionnels impliqués dans ces réactions, on peut envisager l'intervention de mécanismes  $S_E2'$  et/ou  $S_E2$  analogues à ceux invoqués lors des réactions entre les dérivés carbonylés et les organométalliques préparés à partir d'halogénures  $\alpha$ -éthyléniques [7]; dans l'hypothèse d'une structure diénique majoritaire pour les organométalliques dérivant de bromures  $\alpha$ -alléniques, on aurait donc selon les cas:



## Partie expérimentale

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil 90 P 3 AEROGRAPH (détecteur à conductibilité thermique).

Les spectres IR ont été enregistrés sur les produits à l'état pur entre lames de chlorure de sodium avec un appareil Beckman 4240. Intensités des bandes: F: forte, m: moyenne, f: faible, tf: très faible.

Les spectres RMN ont été enregistrés en solution dans  $\text{CCl}_4$  à 60 MHz sur un appareil Perkin-Elmer R24A. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence.

Tous les produits obtenus ont donné des résultats analytiques correspondant à la formule à  $\pm 0.3\%$ .

*Préparation des halogénures  $\alpha$ -alléniques:* Elle est décrite dans la première partie [1].

*Préparation des organométalliques:* Elle est décrite dans la première partie [1].

*Mode opératoire général*

A 0.025 mol d'organométallique, on ajoute goutte à goutte, à 5°C pour les aldéhydes, à température ambiante pour les cétones, les imines et les acétals, 0.02 mol du composé étudié diluée dans 25 cm<sup>3</sup> du solvant ayant servi à la préparation de l'organométallique.

L'addition se fait en 10 min environ et la température du milieu réactionnel s'élève de 10°C en moyenne, mais seulement pour les magnésiens dans le cas des imines, et pour les aluminiques dans le cas des acétals.

Après agitation de 16 h à température ambiante, le milieu réactionnel est traité, par une solution glacée saturée en NH<sub>4</sub>Cl dans le cas du magnésien, par une solution ammoniacale à 20% dans le cas du zincique et par l'eau glacée dans le cas de l'aluminique.

Après décantation, extraction par 3 × 50 cm<sup>3</sup> d'éther et séchage sur K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, les produits de la réaction sont isolés par distillation. Dans le cas de mélanges d'isomères, les produits ont été séparés par chromatographie préparative en phase gazeuse.

*(1) Action sur les aldéhydes*

Les aldéhydes sont des produits commerciaux utilisés après séchage sur K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et distillation. Les alcools suivants ont été obtenus:

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCHOHCH<sub>2</sub>CH=C=CH<sub>2</sub>. Eb. 76°C/22 mmHg;  $n_D^{20}$  1.4710. IR (cm<sup>-1</sup>): 3395 F (large) (OH); 1960 F, 850 m (CH<sub>2</sub>=C=CH). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ(ppm)): 0.85 (d, 6, CH<sub>3</sub>); 1.35–2.40 (m, 3, CH<sub>2</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.90 (s, 1, OH); 3.20–3.55 (m, 1, CHOH); 4.45–4.80 (m, 2, CH<sub>2</sub>=); 4.90–5.40 (m, 1, CH=).

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCHOHC(=CH<sub>2</sub>)CH=CH<sub>2</sub>. Eb. 48°C/1 mmHg;  $n_D^{20}$  1.4670. IR (cm<sup>-1</sup>): 3420 F (large) (OH); 3085m, 1640m, 1600F, 995F, 905F (CH<sub>2</sub>=CHC=CH<sub>2</sub>). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ(ppm)): 0.85 (d, 6, CH<sub>3</sub>); 1.50–2.20 (m, 1, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.40 (s, 1, OH); 4.0 (d, 1, CHOH); 4.85–5.50 (m, 4, CH<sub>2</sub>=); 6.05–6.60 (m, 1, CH=).

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCHOHCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)=C=CH<sub>2</sub>. Eb. 48°C/0.2 mmHg;  $n_D^{20}$  1.4700. IR (cm<sup>-1</sup>): 3420 F (large) (OH); 1960F, 845m (CH<sub>2</sub>=C=C). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ(ppm)): 0.90 (d, 6, CH<sub>3</sub>); 1.45–2.30 (m, 7, CH<sub>3</sub>C=, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>, OH); 3.25–3.60 (m, 1, CHOH); 4.40–4.80 (m, 2, CH<sub>2</sub>=).

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCHOHC(=CH<sub>2</sub>)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>. Produit isolé par CPG de la fraction de distillation: Eb. 43–48°C/0.2 mmHg. IR (cm<sup>-1</sup>): 3430F (large) (OH); 3090m, 1635m, 1600F, 910F, 890F (CH<sub>2</sub>=CC=CH<sub>2</sub>). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ(ppm)): 0.90 (d, 6, CH<sub>3</sub>); 1.60–2.30 (m, 4, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, CH<sub>3</sub>C=); 2.95 (s, 1, OH); 4.05–4.35 (m, 1, CH); 4.80–5.40 (m, 4, CH<sub>2</sub>=).

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCHOHCH<sub>2</sub>CH=C=CHCH<sub>3</sub>. Eb. 52°C/0.2 mmHg;  $n_D^{20}$  1.4728. IR (cm<sup>-1</sup>): 3395F (large) (OH); 1965F, 875m (CH=C=CH). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ(ppm)): 0.90 (d, 6, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1.35–2.25 (m, 6, CH<sub>3</sub>C=, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, CH<sub>2</sub>); 2.75 (s, 1, OH); 3.05–3.45 (m, 1, CHOH); 4.65–5.25 (m, 2, CH=C=CH).

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCHOHC(=CHCH<sub>3</sub>)CH=CH<sub>2</sub> (Z + E). Produit isolé par CPG de la fraction de distillation: Eb. 50–53°C/0.2 mmHg. IR (cm<sup>-1</sup>): 3430F (large) (OH); 3095m, 3020m, 1645m, 1600F, 995F, 905F (CH<sub>2</sub>=CHC=CH). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ(ppm)): 0.85 (d, 6, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1.30–2.20 (m, 5, CH<sub>3</sub>C=, OH, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.90 (d, 1, CHOH); 4.70–5.95 (m, 3, CH<sub>2</sub>=CC=CH); 6.10–6.75 (m, 1, =CCH=).

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHOHCH<sub>2</sub>CH=C=CH<sub>2</sub>. Eb 146°C/20 mmHg;  $n_D^{20}$  1.5549. IR (cm<sup>-1</sup>): 3385F (large) (OH); 1960F, 850m (CH<sub>2</sub>=C=CH); 3035m, 1500m (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). RMN

( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ (ppm)): 2.10–2.55 (m, 2,  $\text{CH}_2$ ); 3.55 (s, 1, OH); 4.35–5.30 (m, 4,  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$ ,  $\text{CHOH}$ ); 7.10–7.50 (m, 5,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHC}(\text{=CH}_2)\text{CH}=\text{CH}_2$ . Eb.  $86^\circ\text{C}/0.8$  mmHg;  $n_D^{20}$  1.5569. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3370 (large) (OH); 3085m, 3060m, 1635m 1595m, 990F, 905F ( $\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CH}_2$ ); 3030m, 1495m ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ (ppm)): 2.80 (s, 1, OH); 4.80 (s, 1, CH); 4.85–5.35 (m, 4,  $\text{CH}_2=\text{}$ ); 5.90–6.45 (m, 1,  $\text{CH}=\text{}$ ); 7.00–7.40 (m, 5,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}=\text{CH}_2$ . Eb.  $90^\circ\text{C}/0.3$  mmHg;  $n_D^{20}$  1.5455. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3395F (large) (OH); 1960F, 850m ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$ ); 3030m, 1495m ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ (ppm)): 1.50–1.75 (m, 3,  $\text{CH}_3$ ); 2.05–2.40 (m, 2,  $\text{CH}_2$ ); 3.15 (s, 1, OH); 4.30–4.80 (m, 3,  $\text{CH}_2=\text{}$ , CH); 6.95–7.45 (m, 5,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHC}(\text{=CH}_2)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ . Les spectres IR et RMN de la fraction de distillation: Eb.  $90\text{--}93^\circ\text{C}/0.3$  mmHg contenant les isomères diénique et allénique dans les proportions 25/75, présentent les caractéristiques suivantes: IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1600 F, 895F ( $\text{CH}_2=\text{CC}=\text{CH}_2$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ (ppm)): 1.70–1.85 (m,  $\text{CH}_3$ ); 4.75–5.40 (m,  $\text{CH}_2=\text{CC}=\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_3$ . Eb.  $75^\circ\text{C}/0.4$  mmHg;  $n_D^{20}$  1.5494. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3375F (large) (OH); 1965F, 880m ( $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ); 3030m, 1495m ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ (ppm)): 1.40–1.75 (m, 3,  $\text{CH}_3$ ); 2.15–2.55 (m, 2,  $\text{CH}_2$ ); 3.85 (s, 1, OH); 4.35–4.70 (m, 1,  $\text{CHOH}$ ); 4.75–5.20 (m, 2,  $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ); 7.00–7.35 (m, 5,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHC}(\text{=CHCH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$  (Z/E 25/75). Eb.  $70^\circ\text{C}/0.6$  mmHg;  $n_D^{20}$  1.5620. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3375F (large) (OH); 3080m, 3050m, 1635m, 1595F, 985F, 905F ( $\text{CH}=\text{CCH}=\text{CH}_2$ ); 3020m, 1490m ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ (ppm)): voir Tableau 5.

## (2) Action sur les cétones

Les cétones sont des produits commerciaux utilisés après séchage sur  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et distillation. Les alcools suivants ont été obtenus.

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ . Produit isolé par CPG de la fraction de distillation: Eb.  $61\text{--}66^\circ\text{C}/0.4$  mmHg;  $n_D^{20}$  1.4705. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3420F (large) (OH); 1960F, 840m ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ (ppm)): 0.70–1.10 (m, 6,  $\text{CH}_3$ ); 1.10–1.60 (m, 8,  $(\text{CH}_2)_2$ ); 1.70 (s, 1, OH); 1.90–2.20 (m, 2,  $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$ ); 4.40–4.80 (m, 2,  $\text{CH}_2=\text{}$ ); 4.80–5.40 (m, 1,  $\text{CH}=\text{}$ ).

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{=CH}_2)\text{CH}=\text{CH}_2$ . Produit isolé par CPG de la fraction de distillation: Eb.  $61\text{--}66^\circ\text{C}/0.4$  mmHg;  $n_D^{20}$  1.4636. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3440F (large) (OH); 3085m, 1630m, 1610m, 1590m, 985F, 910F ( $\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CH}_2$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ (ppm)): 0.70–1.20 (m, 6,  $\text{CH}_3$ ); 1.20–1.80 (m, 8,  $\text{CH}_2$ ); 2.05 (s, 1, OH); 4.80–5.70 (m, 4,  $\text{CH}_2=\text{}$ ); 6.00–6.50 (m, 1,  $\text{CH}=\text{}$ ).

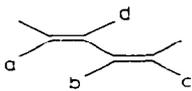
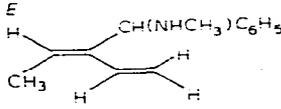
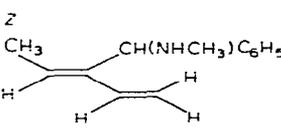
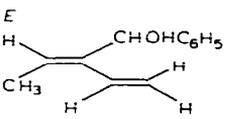
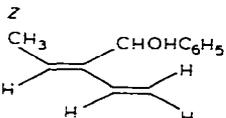
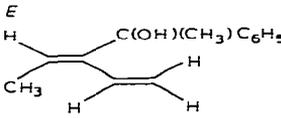
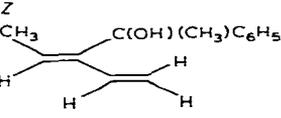
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ . Produit de réduction ménagée de l'alcool précédent; il a été isolé par CPG de la fraction de distillation: Eb.  $59\text{--}63^\circ\text{C}/0.5$  mmHg;  $n_D^{20}$  1.4516. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3490F (large) (OH); 3080m, 1640m, 990F, 910 F ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ (ppm)): 0.65–1.55 (m, 18,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{CH}_3$ , OH); 1.95–2.50 (m, 1, CH); 4.75–6.20 (m, 3,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ).

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}=\text{CH}_2$ . Eb.  $60^\circ\text{C}/0.1$  mmHg;  $n_D^{20}$  1.4702. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3465F (large) (OH); 1960F, 845m ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ (ppm)): 0.70–1.15 (m, 6,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 1.15–1.60 (m, 8,  $\text{CH}_2$ ); 1.70 (t, 3,  $\text{CH}_3$ ); 2.00–2.30 (m, 3,  $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$ , OH); 4.35–4.70 (m, 2,  $\text{CH}_2=\text{}$ ).

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_3$  Produit isolé par CPG de la fraction

TABLEAU 5

ETUDE RMN (CAMECA 250 Hz) DE LA STRUCTURE DES ALCOOLS ET AMINES OBTENUS A PARTIR DU MAGNESIEN DERIVANT DE  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$

|    | H <sub>a</sub>                  | H <sub>b</sub>             | H <sub>c</sub>                                     | H <sub>d</sub> | Autres groupes  |
|---|---------------------------------|----------------------------|--|----------------|---|
|    | 5.76(q)<br>1.76(d)<br>$J$ 7.0   | 6.11(q)<br>${}^4J_t$ 0     | 5.02(dd)<br>5.18 (dd)<br>$J_c$ 11.0<br>$J_t$ 17.4  | 4.24(s)        | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : 7.00–7.45 (m)<br>NH: 1.18 (s) |
|    | 5.76 (q)<br>1.76 (d)<br>$J$ 7.0 | 6.46 (q)<br>${}^4J_c$ 0    | 5.02 (dd)<br>5.18 (dd)<br>$J_c$ 11.4<br>$J_t$ 17.8 | 4.24 (s)       | CH <sub>3</sub> : 2.28 (s)                                    |
|    | 5.75 (q)<br>1.76 (d)<br>$J$ 7.0 | 6.09 (dd)<br>${}^4J_t$ 0   | 4.75–<br>5.35 (m)<br>$J_c$ 11.0<br>$J_t$ 17.6      | 5.68 (s)       | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : 7.05–7.45 (m)                 |
|    | 5.76 (q)<br>1.76 (d)<br>$J$ 7.0 | 6.45 (dd)<br>${}^4J_c$ 0   | 4.75–<br>5.35 (m)<br>$J_c$ 11.6<br>$J_t$ 17.8      | 5.68 (s)       | OH: 3.10 (s)  |
|  | 5.90 (q)<br>1.81 (d)<br>$J$ 7.0 | 6.08 (dd)<br>${}^4J_t$ 0   | 4.80–<br>5.25 (m)<br>$J_c$ 11.5<br>$J_t$ 17.8      |                | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : 7.05–7.50 (m)<br>OH: 2.20 (s) |
|  | 5.74 (q)<br>1.53 (d)<br>$J$ 7.4 | 6.38 (dd)<br>${}^4J_c$ 1.0 | 4.80–<br>5.25 (m)<br>$J_c$ 10.6<br>$J_t$ 16.9      |                | CH <sub>3</sub> : 1.62 (s)                                    |

${}^a$   ${}^4J_c$  et  ${}^4J_t$ : couplage *cis* et *trans* longue distance entre protons des groupes a et b. L'attribution des isomères *Z* et *E* a pu être faite par analogie avec les résultats observés par réf. [15] et avec ceux observés dans la première partie [1].

de distillation: Eb. 83–93°C/0.3 mmHg;  $n_D^{20}$  1.4742. IR (cm<sup>-1</sup>): 3410F (large) (OH); 1970F, 880m (CH=C=CH). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ(ppm)): 0.70–1.15 (m, 6, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 1.15–1.50 (m, 8, CH<sub>2</sub>); 1.50–1.80 (m, 3, CH<sub>3</sub>C=); 1.85 (s, 1, OH); 1.95–2.25 (m, 2, CH<sub>2</sub>C=); 4.65–5.20 (m, 2, CH=C=CH).

(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(OH)C(=CHCH<sub>3</sub>)CH=CH<sub>2</sub> (*Z* + *E*). Produit isolé par CPG de la fraction de distillation: Eb. 83–93°C/0.3 mmHg;  $n_D^{20}$  1.4682. IR (cm<sup>-1</sup>):

3490F (large) (OH); 3090m, 1620F, 995F, 910F ( $\text{CH}_2=\text{CC}=\text{CH}$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): 0.60–1.65 (m, 15,  $(\text{C}_6\text{H}_7)_2\text{C}(\text{OH})$ ); 1.65–2.00 (m, 3,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$ ); 4.65–6.50 (m, 4,  $\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CH}$ ).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ . Produit isolé par CPG de la fraction de distillation: Eb. 76–78°C/0.05 mmHg;  $n_D^{20}$  1.5502. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3430F (large) (OH); 1955F, 840F ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$ ); 3020m, 1495m ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): 1.50 (s, 3,  $\text{CH}_3$ ); 2.30–2.60 (m, 2,  $\text{CH}_2$ ); 2.65 (s, 1, OH); 4.40–5.30 (m, 3,  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$ ); 7.05–7.45 (m, 5,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ . Produit isolé par CPG de la fraction de distillation: Eb. 76–78°C/0.05 mmHg;  $n_D^{20}$  1.5492. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3420F (large) (OH); 3070m, 1630f, 1590m, 985F, 900F ( $\text{CH}_2=\text{CCH}=\text{CH}_2$ ); 3020m, 1490m ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): 1.50 (s, 3,  $\text{CH}_3$ ); 2.45 (s, 1, OH); 4.65–5.30 (m, 4,  $\text{CH}_2=\text{}$ ); 5.70–6.25 (m, 1,  $\text{CH}=\text{}$ ); 6.90–7.45 (m, 5,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}=\text{CH}_2$ . Eb. 91°C/0.8 mmHg;  $n_D^{20}$  1.5408. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3445F (large) (OH); 1955F, 845m ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$ ); 3020m, 1495m ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): 1.30–1.55 (m, 6,  $\text{CH}_3$ ); 2.25–2.55 (m, 2,  $\text{CH}_2$ ); 3.00 (s, 1, OH); 4.20–4.60 (m, 2,  $\text{CH}_2=\text{}$ ); 6.90–7.60 (m, 5,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_3$ . Produit isolé par CPG de la fraction de distillation: Eb. 80–82°C/0.05 mmHg;  $n_D^{20}$  1.5468. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3420F (large) (OH); 1965F, 875F ( $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ); 3025m, 1490m ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): 1.35–1.80 (m, 6,  $\text{CH}_3$ ); 2.30–2.80 (m, 3,  $\text{CH}_2$ , OH); 4.60–5.30 (m, 2,  $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ); 7.00–7.60 (m, 5,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3$  (*Z/E* 70/30), Produit isolé par CPG de la fraction de distillation: Eb. 80–82°C/0.05 mmHg;  $n_D^{20}$  1.5448; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3420F (large)(OH); 3080m, 1635f, 1595m, 985F, 905F ( $\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CH}$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): voir Tableau 5.

### (3) Action sur la *N*-méthylbenzaldimine

L'aldimine est préparée selon [12,13]: Eb. 81°C/20 mmHg. Rdt. 84%. Les amines suivantes ont été préparées à partir des magnésiens.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ . Eb. 127°C/25 mmHg;  $n_D^{20}$  1.5443. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350m (NH); 3090m, 3070m, 1635m, 1595m, 995F, 900F ( $\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CH}_2$ ); 3035m, 1495m ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): 1.15 (s, 1, NH); 2.25 (s, 3,  $\text{CH}_3$ ); 4.20 (s, 1, CH); 4.75–5.45 (m, 4,  $\text{CH}_2=\text{CC}=\text{CH}_2$ ); 5.95–6.50 (m, 1,  $\text{CH}=\text{}$ ); 7.00–7.40 (m, 5,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ . Eb. 85°C/0.5 mmHg;  $n_D^{20}$  1.5419. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350F (NH); 3090m, 3060m, 1630m, 1600F, 915F, 890F ( $\text{CH}_2=\text{CC}=\text{CH}_2$ ); 3030m, 1495m ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): 1.20 (s, 1, NH); 1.80 (s, 3,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$ ); 2.30 (s, 3,  $\text{CH}_3$ ); 4.30 (s, 1, CH); 4.75–5.45 (m, 4,  $\text{CH}_2=\text{}$ ); 6.95–7.45 (m, 5,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

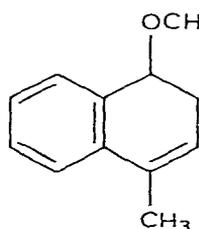
$\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3$  (*Z/E* 85/15). Eb. 83°C/0.5 mmHg;  $n_D^{20}$  1.5480. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3370F (NH); 3080m, 3060m, 1640m, 1595m, 990F, 905F ( $\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CH}$ ); 3025m, 1490m ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): voir Tableau 5.

### (4) Action sur l'acétal diméthylque du benzaldéhyde

L'acétal a été préparé selon réf. [14]. Eb. 79°C/11 mmHg, Rdt. 92%. Les éthers-oxydes suivants ont été préparés à partir des aluminiques.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ . Produit isolé par CPG de la fraction de dis-

tillation: Eb. 74–90°C/0.03 mmHg;  $n_D^{20}$  1.5342. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) 1955F, 845m ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$ ); 3030m, 1495m ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1095F ( $\text{OCH}_3$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): 2.15–2.60 (m, 2,  $\text{CH}_2$ ); 3.15 (s, 3,  $\text{CH}_3$ ); 4.10 (t, 1, CH); 4.40–4.75 (m, 2,  $\text{CH}_2$ ); 4.80–5.40 (m, 1,  $\text{CH}=\text{}$ ); 7.05–7.60 (m, 5,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).



produit isolé par CPG de la fraction de distillation: Eb. 74–90°C/0.03 mmHg;  $n_D^{20}$  1.5346. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3060m, 1660m, 965F ( $\text{C}=\text{CH}$ ); 3025m, 1490m ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1100F ( $\text{OCH}_3$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): 1.60 (d, 3,  $\text{CH}_3$ ); 2.40–3.00 (m, 2,  $\text{CH}_2$ ); 3.10 (s, 3,  $\text{OCH}_3$ ); 4.30–4.60 (m, 1,  $\text{CHOCH}_3$ ); 5.55 (q, 1,  $\text{CH}=\text{}$ ); 7.05–7.50 (m, 4,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ . Produit isolé par CPG de la fraction de distillation: Eb. 74–90°C/0.03 mmHg. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3090m, 3065m, 1635f, 1595m, 990F, 910F ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2$ ); 3030m, 1495m ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1100F ( $\text{OCH}_3$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): 3.30 (s, 3,  $\text{CH}_3$ ); 4.70–5.50 (m, 5,  $\text{CH}_2=\text{}$ , CH); 5.90–6.50 (m, 1,  $\text{CH}=\text{}$ ); 7.05–7.45 (m, 5,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}=\text{CH}_2$ . Eb. 64°C/0.01 mmHg;  $n_D^{20}$  1.5223. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1960 F, 845m ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$ ); 3025m, 1495m ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1100F ( $\text{OCH}_3$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): 1.50–1.80 (m, 3,  $\text{CH}_3$ ); 2.10–2.50 (m, 2,  $\text{CH}_2$ ); 3.05 (s, 3,  $\text{OCH}_3$ ); 4.15 (t, 1, CH); 4.30–4.65 (m, 2,  $\text{CH}_2$ ); 7.05–7.45 (m, 5,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_3$ . Eb. 69°C/0.01 mmHg;  $n_D^{20}$  1.5249. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1960F, 870m, ( $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ); 3025m, 1490m ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1100F ( $\text{OCH}_3$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta(\text{ppm})$ ): 1.35–1.65 (m, 3,  $\text{CH}_3$ ); 2.15–2.60 (m, 2,  $\text{CH}_2$ ); 3.10 (s, 3,  $\text{OCH}_3$ ); 4.10 (t, 1, CH); 4.70–5.20 (m, 2,  $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ); 7.05–7.45 (m, 5,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

## Bibliographie

- 1 J. Pernet, B. Randrianoélina et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 174 (1979).
- 2 Y. Pasternak, Thèse d'Etat, Université d'Aix-Marseille, 1964; Y. Pasternak et J.C. Traynard, *Bull. Soc. Chim. France*, (1966) 356.
- 3 S. Combrisson, E. Michel et C. Troyanowsky, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, 267 (1968) 326.
- 4 E. Michel et C. Troyanowsky, *C.R. Acad. Sci., Paris. Sér. C*, 267 (1968) 408.
- 5 K. Kondo, S. Dobashi et M. Matsumoto, *Chemistry Lett.*, (1976) 1077.
- 6 P.W. Salomon, *Chem. Abstr.*, 89 (1978) 108113r.
- 7 G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 1–44 et réf. incluses.
- 8 F. Barbot et Ph. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) 445 et réf. incluses.
- 9 R.G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533.
- 10 D. Seyferth, G.J. Murphy et R.A. Woodruff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5011.
- 11 F. Barbot et Ph. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 170 (1978) 2.
- 12 R. Tfiollais, *Bull. Soc. Chim. France*, 14 (1947) 716.
- 13 H. Zaunschirm, *Ann. Chem.*, 245 (1888) 281.
- 14 R. Mantione, *Bull. Soc. Chim. France*, (1969) 4519.
- 15 J.P. Dorie, M.L. Martin, S. Odiet et F. Tonnard, *Org. Magn. Resonance*, 5 (1973) 265.