

ETUDE DE L'ALKYLATION D'ORGANOLITHIENS ALLYLIQUES MONOCHLORES: SYNTHÈSE EN UNE ÉTAPE DE CHLORURES ALLYLIQUES SECONDAIRES OU TERTIAIRES ET/OU DE CHLORURES VINyliques DE CONFIGURATION Z *

B. MAUZE, P. ONGOKA 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 21 Septembre 1983)

Summary

Chloroallyllithium and *gem*-chloro(methyl)allyllithium readily react with various alkylating reagents to produce, in a "one-pot" reaction, secondary or tertiary allylic chlorides and/or vinylic chlorides of Z configuration.

Résumé

Le chloroallyllithium et le *gem*-chloro(méthyl) allyllithium réagissent facilement avec une large variété d'agents alkylants, pour conduire, en une seule étape, à des chlorures allyliques secondaires ou tertiaires et/ou à des chlorures vinyliques de configuration Z.

Introduction

La préparation de lithiens allyliques monohalogénés tels que: $(\text{ClCH}=\text{CH}-\text{CH}_2)\text{Li}$ (1) [1-3], $(\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2)\text{Li}$ (2) [1,4,5] et $(\text{CH}_3)_3\text{SiCCl}=\text{CH}-\text{CH}_2)\text{Li}$ (3) [6] et de lithiens allyliques *gem*-dihalogénés tels que: $(\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2)\text{Li}$ (4) [7-10] et $(\text{F}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2)\text{Li}$ (5) [11-12] a été récemment mise au point, soit à partir de dérivés allyliques du plomb ou de l'étain, soit par échange halogène-lithium, soit par échange hydrogène-lithium.

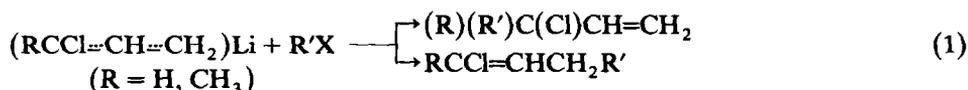
Il a été en outre montré que ces lithiens, qui peuvent réagir par le pôle CH_2 et/ou par le pôle porteur de l'halogène, possèdent une bonne réactivité vis à vis des composés à groupement $\text{C}=\text{O}$ ou $\text{C}=\text{N}$: les lithiens 1, 2, 3, 4 et 5 agissent facilement sur les aldéhydes et cétones [2-4,6-7,10,12], conduisant soit à des alcools β -

* Dédié au Doyen Raymond Calas, à l'occasion de son 70ème anniversaire, en témoignage de la respectueuse considération de tous les Chercheurs du Groupe de Recherches de Chimie Organique de Poitiers.

éthyléniques halogénés, soit à des époxydes à substituant vinylique; les lithiens **1** et **2** agissent aisément sur les aldimines et les cétimines pour conduire à des aziridines [3,5]; les lithiens **1**, **2** et **4** réagissent facilement avec les esters pour conduire généralement à des cétones chlorées β -éthyléniques [1,3,7].

Par contre, l'alkylation de ces lithiens a été très peu étudiée; signalons cependant quelques essais avec les lithiens **3**, **4** et **5** portant essentiellement sur l'étude de leur réactivité vis à vis de dérivés $\text{CIM}(\text{R}')_3$, $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ [6-8,11,12]: **3** réagit alors uniquement par le pôle CH_2 , tandis que **4** et **5** réagissent principalement par le pôle CX_2 , sauf dans le cas où $\text{M} = \text{Sn}$.

L'étude de la réactivité des lithiens **1** et **2** vis à vis d'agents alkylants variés, nous a paru intéressante à plusieurs titres. Cette réaction est susceptible de conduire, soit à des chlorures allyliques secondaires ou tertiaires, soit à des chlorures vinyliques, composés difficilement accessibles par d'autres méthodes (eq. 1).



Cette étude présente également un intérêt théorique, puisqu'il a été observé que les α -haloalkyllithiens RCHXLi ($\text{R} = \text{H}$, alkyle, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), desquels les lithiens **1** et **2** sont vinylogues, ne réagissent pas avec des réactifs tels qu'un bromure allylique, un bromure benzylque, un iodoalcane, un éther chlorométhylque ou le triméthylchlorosilane [13]; il faut toutefois noter que la présence d'un second atome d'halogène ou d'un groupement stabilisant en α du métal tel que $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, permet de réaliser une alkylation dans quelques cas [14,15]; enfin, cette étude devrait permettre de déterminer les principaux facteurs influençant l'orientation de la réaction selon la nature du lithien et celle de l'agent alkylant.

TABLEAU 1

ACTION DES LITHIENS ALLYLIQUES CHLORÉS SUR LES HALOGÉNURES SATURÉS ET L'ÉTHÉR CHLOROMÉTHYLIQUE

Dérivé halogéné $\text{R}'-\text{X}$	Lithien	Rdt. %	CCl^a	CH_2^a	Eb. ($^\circ\text{C}/\text{mmHg}$)	n_D^{20}
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$	1	50	89	11	67- 68/65	-
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$	2	90	90	10	57- 58/20	-
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	1	19	90	10	67- 68/65	-
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$	1	75	76	24	67- 68/65	-
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$	2	68	55	45	57- 58/20	-
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$	1	58	86	14	75- 76/15	-
$\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}^b$	1	70	84	16	129-131/17	-
$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$	2	67	100	0	48/19	1.4438
$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$	1	44	90	10	86- 87/15	-
$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$	2	50	100	0	92/13	1.4857
$\text{ClCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9\text{-n}$	1	66	100	0	69/12	1.4339
$\text{ClCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9\text{-n}$	2	72	100	0	76/15	1.4372

^a Pourcentages déterminés par CPG et par RMN; produit de l'attaque sur le pôle CCl : $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{Cl})(\text{R})\text{R}'$, $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; produit de l'attaque sur le pôle CH_2 : $(\text{R})(\text{Cl})\text{C}=\text{CHCH}_2\text{R}'$, $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$. ^b Les nombres indiqués correspondent ici au pourcentage motif $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}$ /motif $\text{ClCH}=\text{CH}-\text{CH}_2$.

Résultats

Les résultats obtenus dans cette étude sont rassemblés dans les Tableaux 1, 2 et 3; ils permettent de faire les remarques suivantes concernant d'une part la réactivité et d'autre part l'orientation de la réaction.

TABLEAU 2

ACTION DES LITHIENS ALLYLIQUES CHLORÉS SUR LES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS, ALLYLIQUES ET PROPARGYLIQUES

Dérivé halogéné R'-X	Lithien	Rdt. (%)	CCl ^a	CH ₂ ^a	Eb. (°C/mmHg)	n _D ²⁰
C ₆ H ₅ CH ₂ Br	1	37	94	6	104/15	-
	2	70	65 ^b	35	116-118/15	-
CH ₂ =CHCH ₂ Br	1	67	72	28	105-108/760	-
	2	57	70	30	58- 60/57	-
CH ₃ CH=CHCH ₂ Cl	1	55	65	35	45- 46/14	-
	2	65	35	65	63- 65/30	-
CH ₃ CH=CHCH ₂ Br	1	66	65	35	45- 46/14	-
	2	70	35	65	63- 65/30	-
(CH ₃) ₂ C=CHCH ₂ Cl	1	58	85	15	58- 59/13	-
	2	60	55	45	65- 67/15	-
(CH ₃) ₂ C=CHCH ₂ Br	1	70	80	20	58- 59/13	-
n-C ₄ H ₉ CH=CHCH ₂ Br	1	79	65	35	85- 86/12	-
C ₆ H ₅ CH=CHCH ₂ Br	1	53	65	35	105-107/0.01	-
C ₆ H ₅ CH=CHCH ₂ Br	2	66	0	100	143/12	1.5560
CH ₃ (CH=CH) ₂ CH ₂ Br	1	78	70	30	84- 85/17	-
CH ₃ (CH=CH) ₂ CH ₂ Br	2	80	0	100	64/0.2	1.5115
C ₂ H ₅ C≡CCH ₂ Br	2	70	65 ^b	35	70- 75/18	-
n-C ₄ H ₉ C≡CCH ₂ Br	1	75	80	20	107-108/25	-

^a Pourcentages déterminés par CPG et par RMN; produit de l'attaque sur le pôle CCl: CH₂=CH-C(Cl)(R)-R' (R = H, CH₃); produit de l'attaque sur le pôle CH₂: (R)(Cl)C=CH-CH₂-R' (R = H, CH₃). ^b Elimination de HCl lors de la distillation.

TABLEAU 3

ACTION DES LITHIENS ALLYLIQUES CHLORÉS SUR LES SELS D'IMMONIUM ET LES DÉRIVÉS CIM(CH₃)₃

Dérivé halogéné R'-X	Lithien	Rdt. (%)	CCl ^a	CH ₂ ^a	Eb. (°C/mmHg)	n _D ²⁰
CH ₂ =N ⁺ (CH ₃) ₂ , I ⁻	1	53	0	100	81/60	1.4521
	2	55	0	100	80/44	1.4579
i-C ₃ H ₇ CH=N ⁺ C ₄ H ₉ Cl ⁻	1	37	0	100	110/12	1.4862
	2	57	0	100	76/0.1	1.4868
ClSi(CH ₃) ₃	1	51	100	0	68/85	1.4450
	2	60	30	70	73-75/60	-
ClGe(CH ₃) ₃	1	72	26	74	84-85/70	-
	2	72	0	100	52/23	1.4655
ClSn(CH ₃) ₃	1	63	0	100	95/60	1.5053
	2	65	0	100	67/18	1.5002
Cl ₂ Sn(CH ₃) ₂ ^b	1	62	0	100	136/20	1.5433

^a Pourcentages déterminés par CPG et par RMN; produit de l'attaque sur le pôle CCl: CH₂=CH-C(Cl)(R)-R' (R = H, CH₃); produit de l'attaque sur le pôle CH₂: (Cl)(R)C=CH-CH₂-R' (R = H, CH₃). ^b Le produit mixte [CH₂=CHC(Cl)(R)][CH₂CH=C(Cl)(R)]Sn(CH₃)₂ n'apparaît pas non plus.

(1) Réactivité

Nous constatons que la réaction a lieu, généralement avec de bons rendements, avec une large variété d'agents alkylants: halogénures saturés, allyliques, benzyl-iques, propargyliques, éthers-oxydes α -chlorés, sels d'immonium et dérivés $\text{ClM}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$).

(a) *Cas des halogénures saturés.* La réaction a lieu aisément avec les bromures d'alkyle primaires ou secondaires, ainsi qu'avec un dibromure d'alkyle.

Nous avons constaté dans le cas d'un halogénure primaire ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{X}$) que dans des conditions expérimentales analogues, le rendement de la réaction varie dans l'ordre: $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl} < n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br} < n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$.

Nous avons tenté de favoriser la réaction avec un chlorure d'alkyle, en opérant toujours à -90°C mais en présence soit d'un équivalent de TMEDA, soit d'un équivalent de HMPT, mais nous n'avons pas observé d'amélioration.

(b) *Cas des halogénures α - et α,γ -insaturés.* Dans cette série, la réaction a lieu aisément et l'on peut même utiliser les chlorures aussi bien que les bromures, ce qui ne semble pas être le cas lors d'essais effectués avec le lithien **4** [7]. Dans tous les cas étudiés, on observe le maintien de la structure α - ou α,γ -insaturée au niveau du dérivé halogéné: il s'agit donc d'un mécanisme S_N2 ou S_Ni au niveau de l'halogénure d'alkyle.

(c) *Cas des halogénures α -fonctionnels.* Les halogénures de type $\text{X}\dot{\text{C}}\text{HY}$ ($\text{Y} = \text{OR}'$, $\text{N}(\text{R}')_2$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) réagissent aisément, permettant d'accéder à des chlorures allyliques et/ou vinyliques fonctionnalisés.

(d) *Cas des composés $\text{ClM}(\text{R}')_3$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$).* Les lithiens **1** et **2** donnent facilement une réaction avec de tels dérivés, ce qui conduit à des silanes, des germanes et des stannanes allyliques chlorés: $\text{RCCL}=\text{CHCH}_2\text{M}(\text{CH}_3)_3$, ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) et $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{Cl})(\text{R})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

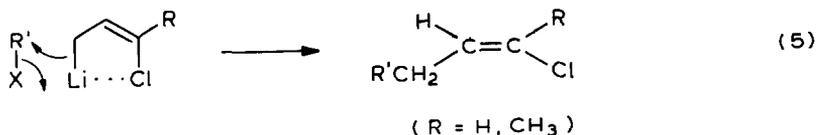
Du point de vue caractéristiques structurales, il faut souligner les points suivants: (a) les chlorures allyliques secondaires et tertiaires sont obtenus avec un très bon degré de pureté; en effet, dans les conditions expérimentales utilisées, on n'observe pas d'évolution vers l'isomère allylique primaire [16] (eq. 2); par contre, par $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{Cl})(\text{R})\text{R}' \rightarrow \text{ClCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{R})(\text{R}')$ (2)

distillation à température élevée ou en CPG à température élevée, on peut observer la transformation partielle des chlorures allyliques tertiaires en dérivés primaires.

Enfin, nous avons observé dans deux cas, l'intervention d'une réaction d'élimination d'acide chlorhydrique lors de la distillation (eq. 3, 4). (b) Les chlorures $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cl})\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ (3) ($E/Z = 50/50$)

$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{Cl})\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ (4) ($E + Z$)

vinyliques obtenus pouvaient présenter a configuration Z et/ou E . Une étude par RMN (RMN ^1H à 250 MHz dans le cas de produits obtenus avec **1** et RMN ^{13}C dans le cas de composés formés à partir de **2**) a montré qu'ils correspondent généralement à la configuration Z . Cette remarquable stéréosélectivité peut se justifier, si l'on considère que la forme primaire du lithien allylique halogéné, comme celle d'un lithien allylique alcoxyté [17-19], possède vraisemblablement la configuration Z par suite de l'établissement d'une liaison de coordination entre les atomes de chlore et de lithium (éq. 5).



(2) Orientation de la réaction

L'examen des Tableaux 1, 2 et 3 montre les faits suivants:

- (a) la réaction a lieu uniquement ou presque uniquement par le pôle CCl dans le cas des bromures saturés et de l'éther chlorométhylque, ainsi que lors de la réaction du chlorure de triméthylsilyle avec **1**;
- (b) la réaction a lieu par les deux pôles du lithien avec un iodure saturé, les halogénures benzyliques, allyliques et propargyliques, ainsi que lors de la réaction du chlorure de triméthylsilyle avec **2** et du chlorure de triméthylgermyle avec **1**. De plus, pour un dérivé halogéné donné, on observe généralement un pourcentage plus élevé de produit résultant d'une attaque par le pôle CH₂ avec le lithien **2** qu'avec le lithien **1**;
- (c) la réaction a lieu uniquement par le pôle CH₂ dans le cas des sels d'immonium et des dérivés de l'étain.

En conséquence les principaux facteurs influençant l'orientation de la réaction nous paraissent être les suivants:

Pour un lithien donné, la polarisabilité de la liaison C-X de l'agent alkylant: plus la polarisabilité de cette liaison est élevée, plus la réaction par le pôle CH₂ est favorisée (cas d'un iodure saturé par rapport au bromure correspondant, cas des bromures allyliques par rapport aux bromures saturés); de plus, dans la série des réactifs issus d'éléments de la colonne IVB, l'encombrement stérique croissant au niveau du réactif alkylant favorise également l'attaque par le pôle CH₂.

Pour un agent alkylant donné, les facteurs électroniques et stériques au niveau des deux pôles de l'anion allylique: dans **1** et **2**, l'atome de chlore, fortement électron-attracteur, délocalise aisément la charge négative et rend le pôle CCl très réactif; cependant, la présence dans **2** d'un groupe méthyle vient contrarier cet effet et, de plus, le pôle CH₃CCl est plus encombré que le pôle CHCl, d'où en général une tendance plus marquée pour une attaque par le pôle CH₂ dans le cas de **2** que dans celui de **1**.

Cette interprétation est cohérente avec le comportement vis à vis des agents alkylants, d'autres lithiens allyliques monofonctionnels tels que **3** ou tels que (R'OCH=CH=CH₂)Li (**6**) [17,18], dans lesquels interviennent à la fois des facteurs électroniques et des facteurs stériques; en particulier, dans le cas d'une série de lithiens de type **6**, il a été observé une corrélation très nette entre l'encombrement stérique croissant du groupe OR' et l'orientation de la réaction de substitution vers le pôle CH₂ [17].

Conclusion

Nous avons pu montrer que les lithiens allyliques monohalogénés donnent aisément lieu à une réaction d'alkylation avec des agents alkylants très variés.

Nous avons ainsi obtenu, soit des chlorures allyliques secondaires (ou tertiaires): CH₂=CHC(Cl)(R)R', soit des chlorures vinyliques de configuration Z:

(Cl)(R)C=CHCH₂R', composés difficilement préparables avec un bon degré de pureté par d'autres méthodes.

Partie expérimentale

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil Intersmat IGC 12 M (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes analytiques (longueur: 2 m, diamètre: 6.3 mm), (remplissage soit 20% SE30, soit Carbowax 20 M) ou avec un appareil 90 P3 Aerograph (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes préparatives (longueur: 3 et 6 m, diamètre: 9.5 mm).

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

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés en solution dans CCl₄ à 60 MHz sur un appareil Perkin-Elmer R 24A, sauf indications particulières. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne.

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

Préparation des lithiens allyliques monochlorés

Lithien 1, voir réf. 2, 3, lithien 2, voir réf. 4, 5.

Mode opératoire général pour la réaction d'alkylation

A 0.040 mole du lithien préparé à -90°C , on ajoute goutte à goutte 0.040 mole du dérivé halogéné étudié, en maintenant la température à -90°C ; on maintient sous agitation à -90°C pendant 15 min, puis on laisse revenir à température ambiante. L'hydrolyse du milieu réactionnel est effectuée par 250 ml d'eau glacée, la phase aqueuse est extraite par 3×80 ml d'éther et les phases organiques réunies sont séchées sur MgSO₄. Après élimination des solvants, les produits de la réaction sont isolés par distillation sous pression réduite. Lorsqu'un seul composé est formé, il est purifié par redistillation; lorsqu'un mélange de produits est obtenu, leur séparation est effectuée par chromatographie préparative en phase gazeuse.

Caractéristiques IR et RMN des produits obtenus

Chlorures allyliques secondaires R'CHClCH=CH₂. IR (cm⁻¹): 3090m, 1640m, 985F, 925F (CH=CH₂). RMN (CCl₄, δ , ppm): 4.0–4.40 (m, 1, CHCl); 4.90–5.35 (m, 2, CH₂=); 5.50–6.15 (m, 1, CH=).

Chlorures allyliques tertiaires R'C(CH₃)(Cl)CH=CH₂. IR (cm⁻¹): 3080m, 1640m, 990F, 920F (CH=CH₂). RMN (CCl₄, δ , ppm): 1.60 (s, 3, CH₃); 4.85–5.45 (m, 2, CH₂=); 6.00 (dd, 1, CH=).

N.B.: Lorsqu'une isomérisation partielle en chlorure allylique primaire R'C(CH₃)=CHCH₂Cl se produit, il apparaît en RMN le motif caractéristique suivant: 4.00 (d, 2, CH₂Cl).

Chlorures vinyliques R'CH₂CH=CHCl. IR (cm⁻¹): 3090m, 1630m (CH=CHCl). RMN (CCl₄, δ , ppm): 2.0–2.40 (m, 2, CH₂-C=); 5.80–6.15 (m, 2, CH=CH).

Etude de la configuration en RMN ¹H à 250 MHz

$C_4H_8NCH(i-C_3H_7)CH_2CH=CHCl-Z$. RMN (acétone- d_6 , δ , ppm): 0.93 (dd, 6, CH_3); 1.60–1.80 (m, 4, CH_2); 1.84–2.02 (m, 1, $CH(CH_3)_2$); 2.20–2.30 (m, 1, $CH-N$); 2.30–2.42 (m, 2, $CH_2-C=$); 2.50–2.66 (m, 4, CH_2N); protons éthyléniques: $ClH(1)C=C(H(2))CH(3)_2$. H(2): 6.02 ppm, dt, $J_{1,2}$ 6.5 Hz, $J_{2,3}$ 6.5 Hz; H(1): 6.09 ppm, dt, $J_{1,2}$ 6.5 Hz, $J_{1,3}$ 1.75 Hz.

$(CH_3)_3SnCH_2CH=CHCl-Z$. RMN (acétone- d_6 , δ , ppm): 0.14 (s, 9, $(CH_3)_3Sn$ avec satellites de ^{117}Sn et ^{119}Sn); 1.90 (dd, J 8.95 Hz, J 1 Hz, 2, CH_2 avec les satellites de ^{117}Sn et ^{119}Sn); protons éthyléniques: $ClH(1)C=C(H(2))CH(3)_2$. H(2): δ 6.02 ppm, dt, $J_{1,2}$ 6.6 Hz, $J_{2,3}$ 8.90 Hz; H(1): δ 5.83 ppm, dt, $J_{1,2}$ 6.6 Hz, $J_{1,3}$ 1.1 Hz; Chlorures vinyliques $R'CH_2CH=CClCH_3$. IR (cm^{-1}): 1655m ($CH=C$). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 2.05 (s, 3, CH_3); 2.05–2.40 (m, 2, CH_2); 5.20–5.70 (m, 1, $CH=$).

$CH_3CCl=CHCH_2Ge(CH_3)_3-Z$. RMN ^{13}C (acétone- d_6 , δ , ppm TMS): -2.01 ($Ge(CH_3)_3$); 19.10 (CH_2); 26.0 (CH_3); 123.26 ($CH=$); 126.83 ($CCl=$). Selon [20], les composés $CH_3CCl=CHCH_2R'$ de configuration *Z* présentent la valeur 25.0–26.0 (CH_3), tandis que ceux de configuration *E* correspondent à 19.6–21.0 (CH_3).

Produits résultant d'une élimination de HCl

$C_6H_5CH=C(CH_3)CH=CH_2$ (*E/Z* = 50/50). IR (cm^{-1}): 3080m, 1630m, 995F, 905F ($CH=CH_2$); 1600m, 1490F (C_6H_5). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 1.95 (d, 3, CH_3); 4.95–5.45 (m, 2, $CH_2=$); 6.15–6.95 (m, 2, $CH=$); 7.00–7.35 (m, 5, C_6H_5).

$C_2H_5C\equiv CCH=C(CH_3)CH=CH_2$ (*E+Z*). IR (cm^{-1}): 3090m, 1615m, 985F, 900F ($CH=CH_2$ conj.); 2210F ($C\equiv C$). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 1.15 (t, 3, $CH_3-C-C\equiv$); 1.80–2.00 (m, 3, $CH_3-C=$); 2.0–2.60 (m, 2, $CH_2-C\equiv$); 4.85–5.50 (m, 3, $CH=C$, $CH_2=$); 6.05–7.20 (m, 1, $CH=CH_2$).

Bibliographie

- 1 B. Mauzé, A. Doucouré et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 215 (1981) 1.
- 2 B. Mauzé, A. Doucouré et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) 139.
- 3 A. Doucouré, Thèse de Doctorat de Spécialité, Poitiers, juillet 1982.
- 4 B. Mauzé, *J. Organomet. Chem.*, 170 (1979) 265.
- 5 B. Mauzé, *J. Organomet. Chem.*, 202 (1980) 233.
- 6 D. Seyferth et R.E. Mammarella, *J. Organomet. Chem.*, 156 (1978) 279.
- 7 B. Mauzé, D. Seyferth et G.J. Murphy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 5317.
- 8 D. Seyferth, G.J. Murphy et R.A. Woodruff, *J. Organomet. Chem.*, 141 (1977) 71.
- 9 H. Taguchi, H. Yamamoto et H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 50 (1977) 1588.
- 10 T. Hiyama, M. Shinoda et H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 771.
- 11 D. Seyferth et K.R. Wursthorn, *J. Organomet. Chem.*, 182 (1979) 455; 137 (1977) C17.
- 12 D. Seyferth, R.M. Simon, D.J. Sepelak et H.A. Klein, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 2273.
- 13 M. Tarhouni, Thèse de Doctorat de Spécialité, Université de Nantes, juin 1982.
- 14 J. Villieras, M. Rambaud, B. Kirschleger et R. Tarhouni, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) C31.
- 15 J. Villieras et M. Rambaud, *C.R. Acad. Sci. C*, 290 (1980) 295.
- 16 R.H. Dewolfe et W.G. Young, *Chem. Rev.*, 56 (1956) 753–901.
- 17 D.A. Evans, G.C. Andrews et B. Buckwalter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5560.
- 18 W.C. Still et T.L. Macdonald, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5561.
- 19 W.C. Still et T.L. Macdonald, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 3620.
- 20 E.C. Chukovskaya, V.I. Dostovalova, T.T. Vasil'eva et R.K. Freidlina, *Org. Magn. Resonance*, 8 (1976) 229.