

SYNTHESE REGIOSPECIFIQUE D'AMIDO-1 VINYL-2 CYCLOPROPANES A PARTIR DE LITHIENS ALLYLIQUES MONOHALOGENES ET D'AMIDES TERTIAIRES α -ETHYLENIQUES

PASCAL ONGOKA, BERNARD MAUZE et LÉONE MIGINIAC *

*Laboratoire de Synthèse Organique, UA 574 CNRS, 40, Avenue du Recteur Pineau,
F-86022 Poitiers Cedex (France)*

(Reçu le 13 octobre 1986)

Summary

Chloroallyllithium and *gem*-chloro(methyl)allyllithium readily react, via conjugated addition and cyclisation, with α -ethylenic aliphatic tertiary amides to produce, in a "one-pot" reaction, alkyl-substituted 1-amido-2-vinylcyclopropanes.

Résumé

Le chloroallyllithium et le *gem*-chloro(méthyl)allyllithium donnent facilement une réaction d'addition-1,4 suivie d'une cyclisation avec les amides tertiaires aliphatiques α -éthyléniques, pour conduire, en une seule étape à des amido-1 vinyl-2 cyclopropanes diversement substitués.

Introduction

Les amido-1 vinyl-2 cyclopropanes et dérivés sont des produits à haute valeur ajoutée et de ce fait présentent un grand intérêt en synthèse organique; ils sont généralement préparés [1,2]: (a) soit par addition sélective du diazométhane (ou analogues) à l'une des doubles liaisons d'une diène conjugué fonctionnel, (b) soit par addition sélective de carbanions bien stabilisés aux mêmes substrats, suivie d'une cyclisation, (c) soit par addition de Michael de carbanions α -insaturés à des dérivés d'acides α -insaturés, suivie d'une cyclisation.

Ces méthodes de synthèse peuvent conduire à des mélanges de produits et font souvent appel à des produits de départ de préparation difficile.

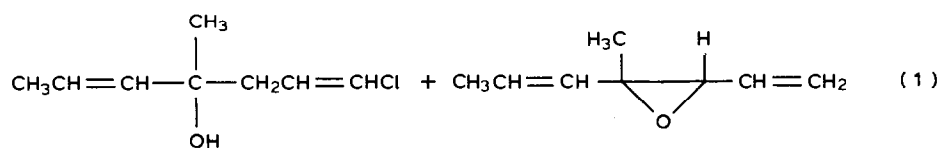
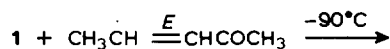
Dans ce travail, nous décrivons une méthode commode, permettant d'atteindre en une étape à partir de lithiens allyliques monochlorés et d'amides tertiaires

* A adresser tout correspondance.

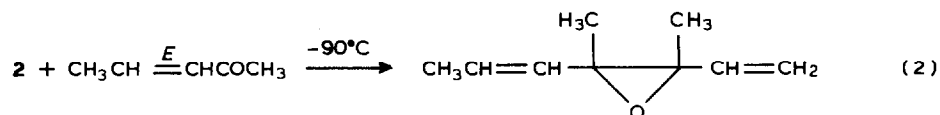
aliphatiques α -éthyléniques, des amido-1 vinyl-2 cyclopropanes diversement substitués par addition conjuguée suivie d'une cyclisation in-situ.

Les lithiens allyliques halogénés ($\text{RCCl}=\text{CH}=\text{CH}_2$)Li tels que: ($\text{ClCH}=\text{CH}=\text{CH}_2$)Li ($\text{R} = \text{H}$) (1) et ($\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CH}=\text{CH}_2$)Li ($\text{R} = \text{CH}_3$) (2) réagissent facilement, à -90°C , avec les composés fonctionnels pour conduire à des hétérocycles variés: par exemple, ils permettent de préparer des vinyl-2 oxiranes à partir des aldéhydes et cétones [3,4], des vinyl-2 aziridines à partir des imines [5,6], des vinyl-2 azabicyclobutanes à partir des azirines [7], des vinyl-2 oxétannes à partir des époxydes [8] et des vinyl-2 thiétannes à partir des thioépoxydes [9].

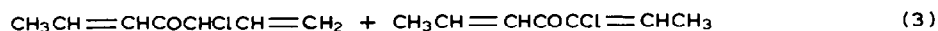
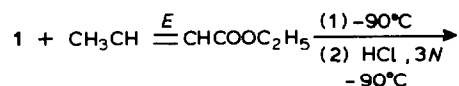
De tels lithiens peuvent donc être considérés comme des équivalents des vinyl-carbènes $:\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$ et $:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$, entités aptes à donner une réaction d'addition ou d'insertion avec des substrats fonctionnels variés.



(Rdt , 66% , 68/32)



(Rdt , 55%)



(Rdt , 50% , 40/60)

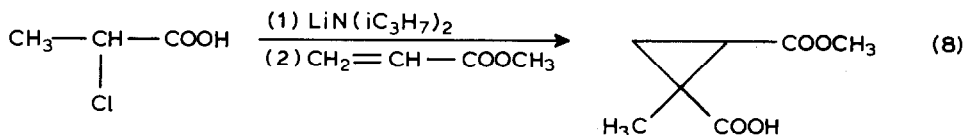
A notre connaissance, il n'a pas été observé de réaction d'addition-1,4 avec de tels lithiens: ils réagissent normalement avec un aldéhyde α -éthylénique [10] et nous

TABLEAU 1
PRÉPARATION D'AMIDO-1 VINYL-2 CYCLOPROPANES

Amide 3	Cyclopropanes			
	4	Rdt. (%)	5	Rdt. (%)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ (3a)	4a	57	5a	56
$\text{CH}_3-\overset{\text{E}}{\text{C}}\text{H}=\text{CH}-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ (3b)	4b	80	5b	66
$\text{CH}_3-\overset{\text{E}}{\text{C}}\text{H}=\text{CH}-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (3c)	4c	77	5c	62
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ (3d)	4d	56	5d	51
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ (3e)	4e	40 ^a	5e	57
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ (3f)	4f	10 ^a	5f	65
$\text{CH}_3-\overset{\text{E}}{\text{C}}\text{H}=\overset{\text{E}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (3g)	4g	40 ^b	5g	30 ^b

^a Présence d'une faible quantité d'autres produits se décomposant en CPG préparative. ^b Addition -1,4 uniquement.

Des cyclisations analogues à celle envisagée ci-dessus ont d'ailleurs été observées lors de l'action de carbanions porteurs d'un halogène sur des esters α -éthyléniques [19-21] (éq. 8).



- Les résultats du Tableau 1 permettent en outre de faire les remarques suivantes:
- (a) avec les amides 3a-3d, la réaction a lieu aisément et les rendements en produits isolés sont satisfaisants (51-80%);
 - (b) dans le cas des amides 3e et 3f, les cyclopropanes 5 sont obtenus avec des rendements convenables et un bon degré de pureté; par contre, les cyclopropanes 4 semblent se former plus difficilement et de plus, ils sont accompagnés d'autres produits, en faible quantité; ces produits n'ont pas pu être identifiés, car ils se décomposent lors des essais d'isolement en CPG préparative, mais ils ne semblent pas résulter de la réaction concurrente d'addition-1,2, puisque le spectre IR effectué à partir du produit brut de réaction ne présente pas les bandes caractéristiques d'une cétone ou d'un alcool. En résumé, la présence sur l'amide tertiaire d'un groupe méthyle en position 3 gêne dans une certaine mesure la réaction d'addition-1,4.
 - (c) avec l'amide 3g dérivant de l'acide sorbique, il ne se forme que le produit résultant d'une addition-1,4, avec des rendements moyens: en effet, dans les deux expériences réalisées, nous n'avons pas décelé de produit qui correspondrait à l'intervention d'une addition-1,2 ou d'une addition-1,6;
 - (d) enfin, dans tous les cas, les cyclopropanes ont été obtenus sous forme d'un

mélange de stéréoisomères (présence d'au moins deux atomes de carbone asymétriques dans leur structure).

Conclusion

Les lithiens allyliques monochlorés donnent généralement avec les amides tertiaires α -éthyléniques une réaction d'addition-1,4 suivie d'une cyclisation, conduisant ainsi, en une seule étape et avec de bons rendements, à des vinylcyclopropanes fonctionnalisés par un groupe amide tertiaire, composés difficiles à préparer par d'autres méthodes.

Partie expérimentale

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil Intersmat IGC 12M (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes analytiques de 2 m (diamètre: 0.63 cm), remplissage soit 20% SE 30, soit 20% Carbowax 20M sur Chromosorb W, ou avec un appareil 90 P3 Aerograph (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes préparatives de 3 à 6 m (diamètre: 0.95 cm) remplissage soit 30% SE 30, soit 30% Carbowax 20M sur Chromosorb W.

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

Les spectres RMN ont été enregistrés en solution dans 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.

Les produits nouveaux ont donné des résultats analytiques correspondant à la formule à $\pm 0.3\%$ près.

L'appareillage classiquement utilisé est constitué par un ballon à trois tubulures de volume convenable, muni d'un agitateur mécanique, d'une réfrigérant à eau, d'un thermomètre, d'une ampoule à pression égalisée pour introduction des réactifs liquides et d'un dispositif permettant de travailler sous atmosphère d'azote.

Préparation des lithiens allyliques monochlorés

Lithien 1, voir réf. 4,6; lithien 2, voir réf. 3,5.

Préparations des amides tertiaires α -éthyléniques selon ref. 17,18

(a) *Préparation des chlorures d'acide.* Le mélange formé par 0.5 mole d'acide α -éthylénique et 0.5 mole (59.5 g) de chlorure de thionyle est chauffé à 80°C , jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement gazeux ($\text{HCl} + \text{SO}_2$). Le chlorure d'acide est ensuite distillé.

Les chlorures d'acide suivants ont été ainsi préparés:

$\text{CH}_2=\text{CHCOCl}$: Eb. $78^\circ\text{C}/760$ Torr; Rdt. 54%;

$\text{CH}_3\overset{\text{E}}{\text{C}}=\text{CHCOCl}$: Eb. $120^\circ\text{C}/760$ Torr; Rdt. 82%;

$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCl}$: Eb. $145^\circ\text{C}/760$ Torr; Rdt. 89%;

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCl}$: Eb. $95^\circ\text{C}/760$ Torr; Rdt. 55%;

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCl}$: Eb. $80^\circ\text{C}/95$ Torr; Rdt. 67%;

$\text{CH}_3\text{CH}=\overset{E}{\text{C}}\text{HCH}=\overset{E}{\text{C}}\text{HCOCl}$: Eb. $74^\circ\text{C}/14$ Torr; Rdt. 68%.

(b) *Préparation des amides tertiaires α -éthyléniques.* A 0.4 mole de diméthylamine (ou de diéthylamine) en solution dans 250 ml d'éther anhydre et refroidie à 0°C , on ajoute goutte à goutte 0.2 mole d'un chlorure d'acide α -éthylénique; après la fin de l'addition, on laisse revenir à température ambiante.

Après élimination du chlorhydrate d'amine par filtration, le solvant est éliminé et l'amide est distillé.

Les amides suivants ont été ainsi préparés:

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (**3a**): Eb. $68^\circ\text{C}/13$ Torr; $n_D^{20} = 1.4732$; Rdt. 45%;

$\text{CH}_3-\overset{E}{\text{C}}\text{H}=\text{CH}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (**3b**): Eb. $90^\circ\text{C}/15$ Torr; $n_D^{20} = 1.4829$; Rdt. 91%;

TABLEAU 2

CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES ET SPECTROSCOPIQUES DES CYCLOPROPANES 4

4	Eb. ($^\circ\text{C}/\text{Torr}$)	IR (cm^{-1})	RMN (CCl_4 , δ ppm)
4a	105–106/15	3090m, 985F, 900F ($\text{CH}=\text{CH}_2$) 1630F (CO)	0.60–2.10 (m, 4H, cycle); 2,85 et 3.05 (2s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 4.65–5.05 (m, 2H, $\text{CH}_2=$); 5.10– 5.75 (m, 1H, $\text{CH}=\text{}$)
4b	108–109/13	3090m, 990F, 895F ($\text{CH}=\text{CH}_2$) 1625F (CO)	0.90–1.30 (m, 3H, CH_3); 1.30– 2.20 (m, 3H, cycle); 2.40–3.00 (m, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 4.70–5.20 (m, 2H, $\text{CH}_2=$); 5.25–6.05 (m, 1H, $\text{CH}=\text{}$)
4c	87– 88/0,1	3090m, 990F 895F ($\text{CH}=\text{CH}_2$) 1625F (CO)	0.60–1.30 (m, 9H, CH_3 , $\text{C}_3\text{H}_5\text{CH}_2$); 1.35–2.20 (m, 3H, cycle); 3.00 – 3.50 (m, 4H, CH_2N); 4.80–5.25 (m, 2H, $\text{CH}_2=$); 5.25–5.90 (m, 1H, $\text{CH}=\text{}$)
4d	115–116/16	3090, 990F, 900F ($\text{CH}=\text{CH}_2$) 1635F (CO)	1.05 et 1.15 (2s, 6H, CH_3); 1.40–2.30 (m, 2H, cycle); 2.45 – 3.15(m, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 4.75– 5.10 (m, 2H, $\text{CH}_2=$); 5.15–5.95 (m, 1H, $\text{CH}=\text{}$)
4e	102–103/12	3090m, 990F, 900F ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1635F (CO)	1.20 (s, 3H, CH_3); 1.30–2.20 (m, 3H, cycle); 2.40–3.00 (m, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 4.70–5.15 (m, 2H, $\text{CH}_2=$); 5.20–6.15 (m, 1H, $\text{CH}=\text{}$)
4f ^a	–	3090m, 990F, 900F ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1630F (CO)	0.90–1.30 (m, 6H, CH_3); 1.50– 2.20 (m, 2H, cycle); 2.40–3.00 (m, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 4.60–5.15 (m 2H, $\text{CH}_2=$); 5.20–5.95 (m, 1H, $\text{CH}=\text{}$)
4g	119–120/0.1	3090m, 990F, 895F ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 960F ($\text{CH}=\text{CH}$), 1630F (CO).	0.80–1.40 (m, 6H, $\text{C}_3\text{H}_5\text{CH}_2$); 1.45–1.85 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 1.90 – 2.40 (m, 3H, cycle); 2.90– 3.60 (m, 4H, CH_2N); 4.70–6.20 (m, 5H, $\text{CH}=\text{CH}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$)

^a Produit purifié par CPG préparative.

$\text{CH}_3\text{-CH}^E\text{=CH-CO-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (**3c**): Eb. 100°C/13 Torr; $n_D^{20} = 1.4746$; Rdt. 75%;
 $(\text{CH}_3)_2\text{C=CH-CO-N}(\text{CH}_3)_2$ (**3d**): Eb. 92°C/14 Torr; $n_D^{20} = 1.4798$; Rdt. 75%;
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CO-N}(\text{CH}_3)_2$ (**3e**): Eb. 72°C/13 Torr; $n_D^{20} = 1.4592$; Rdt. 55%;
 $\text{CH}_3\text{-CH=C}(\text{CH}_3)\text{-CO-N}(\text{CH}_3)_2$ (**3f**): Eb. 89°C/14 Torr; $n_D^{20} = 1.4692$; Rdt. 74%;
 $\text{CH}_3\text{-CH}^E\text{=CH-CH}^E\text{=CH-CO-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (**3g**): Eb. 146°C/16 Torr; Rdt. 70%;
 Litt. [18]: 145–147°C/16 Torr; $n_D^{25} = 1.5244$; Rdt. 74%.

Mode opératoire général pour la préparation des cyclopropanes

A 40 mmoles de lithien préparé sous azote à -90°C , on ajoute goutte à goutte 30 mmoles d'amide α -éthylénique, en maintenant la température à -65°C . Il se

TABLEAU 3

CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES ET SPECTROSCOPIQUES DES CYCLOPROPANES 5

5	Eb (°C/Torr)	IR (cm ⁻¹)	RMN (CCl ₄ , δ ppm)
5a	110–111/15	3090m, 995m, 915F (CH=CH ₂) 1630F (CO)	0.70–1.90 (m, 3H, cycle); 1.25 (s, 3H, CH ₃); 2.70–3.05 (m, 6H, N(CH ₃) ₂); 4.65–5.05 (m, 2H, CH ₂ =); 5.10–5.75 (m, 1H, CH=)
5b	121–122/18	3090m, 995m, 915F (CH=CH ₂) 1630F (CO)	0.95–1.30 (m, 6H, CH ₃); 1.35– 1.90 (m, 2H, cycle); 2.70– 3.00 (m, 6H, N(CH ₃) ₂); 4.65– 5.10 (m, 2H, CH ₂ =); 5.15–5.95 (m, 1H, CH=).
5c	94– 95/0.05	3090m, 1000F, 895F (CH=CH ₂) 1625F (CO)	0.80–1.15 (m, 6H, CH ₃ CH ₂); 1.18 et 1.22 (2s, 6H, CH ₃); 1.30–1.85 (m, 2H, cycle); 3.00–3.50 (m, 4H, NCH ₂); 4.65–5.15 (m, 2H, CH ₂ =); 5.20–5.90 (m, 1H, CH=)
5d	81– 82/0.05	3080m, 995F 900F (CH=CH ₂) 1630F (CO)	1.10, 1.13 et 1.18 (3s, 9H, CH ₃); 1.25 et 1.42 (2s, 1H, CH); 2.70–3.05 (m, 6H, N(CH ₃) ₂); 4.75–5.20 (m, 2H, CH ₂ =); 5.45–6.20 (m, 1H, CH=)
5e	119–120/18	3090m, 995m, 900F (CH=CH ₂) 1625F (CO)	0.45 (d, J 5 Hz, 1H, cycle); 1.18 et 1.25 (2s, 6H, CH ₃); 1.35 (d, J 5 Hz, 1H, cycle); 2.60–3.00 (m, 6H, N(CH ₃) ₂); 4.60–5.95 (m, 3H, CH=CH ₂)
5f	115–116/20	3090m, 995m, 915m (CH=CH ₂) 1630F (CO)	0.90–1.30 (m, 9H, CH ₃); 1.60– 2.00 (m, 1H, CH); 2.75 et 2.85 (2s, 6H, N(CH ₃) ₂); 4.60– 5.10 (m, 2H, CH ₂ =); 5.15–5.90 (m, 1H, CH=)
5g	121–122/0.1	3090m, 995m, 895F (CH=CH ₂) 960m (CH=CH) 1630F (CO)	0.80–1.40 (m, 9H, CH ₃ , CH ₃ CH ₂); 1.45–1.90 (m, 3H, CH ₃ C=); 1.90–2.40 (m, 2H, cycle); 3.00–3.60 (m, 4H, NCH ₂); 4.70– 5.90 (m, 5H, CH=CH, CH=CH ₂)

produit un changement de coloration (du rouge clair au jaune clair). Le milieu est ramené à température ambiante, puis on traite par 250 ml d'eau. La phase aqueuse est extraite par 3×80 ml d'éther, puis les phases organiques réunies sont séchées sur $MgSO_4$. Après évaporation des solvants, les produits de la réaction sont isolés par distillation sous pression réduite.

Produits obtenus

Cyclopropanes 4a-4g. Leurs caractéristiques physiques et spectroscopiques figurent dans le Tableau 2.

Cyclopropanes 5a-5g. Leurs caractéristiques physiques et spectroscopiques figurent dans le Tableau 3.

Dans le Tableau 4 sont montrées les données microanalytiques des composés **4a-4g** et **5a-5g**.

Autres produits

$CH_3CH=CHC(OH)(CH_3)CH_2CH=CHCl$. Eb. $93^\circ C/20$ Torr; $n_D^{20} = 1.4795$. IR (cm^{-1}): 3280F (OH); 1630F (CH=CHCl-Z); 965F (CH=CH-E). RMN (CCl_4 , δ

TABLEAU 4
MICROANALYSES DES COMPOSÉS **4a-4g** ET **5a-5g**

Produit (poids mol-)	Analyse (Trouvé (calc.)(%))		
	C	H	N
4a $C_8H_{13}ON$ (139.2)	69.13 (69.03)	9.37 (9.42)	10.12 (10.06)
4b $C_9H_{15}ON$ (153.2)	70.64 (70.55)	9.84 (9.87)	9.22 (9.14)
4c $C_{11}H_{19}ON$ (181.3)	72.98 (72.87)	10.50 (10.57)	7.83 (7.73)
4d $C_{10}H_{17}ON$ (167.3)	71.74 (71.81)	10.29 (10.25)	8.46 (8.38)
4e C_9H_5ON (153.2)	70.50 (70.55)	9.92 (9.87)	9.11 (9.14)
4f $C_{10}H_{17}ON$ (167.3)	71.76 (71.81)	10.21 (10.25)	8.49 (8.38)
4g $C_{13}H_{21}ON$ (207.3)	77.44 (75.31)	10.14 (10.21)	6.70 (6.76)
5a $C_9H_{15}ON$ (153.2)	70.60 (70.55)	9.91 (9.87)	9.18 (9.14)
5b $C_{10}H_{17}ON$ (167.3)	71.89 (71.81)	10.30 (10.25)	8.43 (8.38)
5c $C_{12}H_{21}ON$ (195.3)	73.88 (73.80)	10.80 (10.84)	7.21 (7.17)
5d $C_{11}H_{19}ON$ (181.3)	72.81 (72.87)	10.62 (10.57)	7.79 (7.73)
5e $C_{10}H_{17}ON$ (167.3)	71.90 (71.81)	10.22 (10.25)	8.33 (8.38)
5f $C_{11}H_{19}ON$ (181.3)	72.79 (72.87)	10.55 (10.57)	7.68 (7.73)
5g $C_{14}H_{23}ON$ (221.3)	75.93 (75.97)	10.42 (10.47)	6.38 (6.33)

ppm): 1.15 (s, 3H, CH₃-C); 1.55–1.80 (m, 3H, CH₃-C=); 2.20–2.50 (m, 2H, CH₂); 2.90 (s, 1H, OH); 5.40–6.15 (m, 4H, CH=CH, CH=CHCl).

CH₃CH=CHC(CH₃)OCHCH=CH₂. Eb. 83°C/80 Torr; $n_D^{20} = 1,4562$. IR (cm⁻¹): 3080m, 1640m, 990F, 925F (CH=CH₂); 965F (CH=CH-E); 900–820 m (C–O–C) [22]. RMN (CCl₄, δ ppm): 1.25 et 1.35 (2s, 3H, CH₃-C); 1.60–1.90 (m, 3H, CH₃-C=); 3.00–3.20 (m, 1H, CH); 5.00–6.05 (m, 5H, CH=CH, CH=CH₂).

CH₃CH=CHC(CH₃)OC(CH₃)CH=CH₂. Eb. 84°C/60 Torr. IR (cm⁻¹): 3080m, 1635m, 990F, 920F (CH=CH₂); 965F (CH=CH-E); 900–820m (C–O–C) [22]. RMN (CCl₄, δ ppm): 1.20 (s, 3H, CH₃-C); 1.35 (s, 3H, CH₃-C); 1.55–1.80 (m, 3H, CH₃-C=); 4.90–6.05 (m, 5H, CH=CH, CH=CH₂).

CH₃CH=CHCOCHClCH=CH₂ (40) et CH₃CH=CHCOCCI=CHCH₃ (60). Eb. mélange: 83–85°C/18 Torr.

Caractéristiques spectrales des deux cétones séparées par CPG préparative (colonne 3 m, remplissage Carbowax):

Cétone monoconjuguée. IR (cm⁻¹): 1690F (CO conj.); 985F, 935F (CH=CH₂); 965F (CH=CH-E). RMN (CCl₄, δ ppm): 1.75–2.15 (d, 3H, CH₃); 4.60 (d, 1H, CHC=); 5.05–5.55 (m, 2H, CH₂=); 5.55–6.50 (m, 2H, CCICH=, COCH=); 6.55–7.25 (m, 1H, =CHC).

Cétone biconjuguée. IR (cm⁻¹): 1670F (CO conj.); 1620F (CH=CCl); 960F (CH=CH-E). RMN (CCl₄, δ ppm): 1.70–2.15 (m, 6H, CH₃); 6.40–7.20 (m, 3H, CH=CH, CH=CCl).

Bibliographie

- 1 D. Wendisch, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band IV/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1971, p. 70 et réf. citées.
- 2 M. Elliott et N.F. Janes, Chem. Soc. Rev., 7 (1978) 473 et réf. citées.
- 3 B. Mauzé, J. Organomet. Chem., 170 (1979) 265.
- 4 A. Doucoure, B. Mauzé et L. Miginiac, J. Organomet. Chem., 236 (1982) 139.
- 5 B. Mauzé, J. Organomet. Chem., 202 (1980), 233.
- 6 A. Doucoure, Thèse de Spécialité, Université de Poitiers, 1982.
- 7 B. Mauzé et L. Miginiac, Tetrahedron Lett., 25 (1984) 843.
- 8 P. Ongoka, B. Mauzé et L. Miginiac, J. Organomet. Chem., 284 (1985) 139.
- 9 P. Ongoka, B. Mauzé et L. Miginiac, Synthesis, (1985) 1751.
- 10 D. Seyferth, G.J. Murphy et B. Mauzé, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 5317.
- 11 B. Mauzé, A. Doucoure et L. Miginiac, J. Organomet. Chem., 215 (1981) 1.
- 12 B.J. Wakefield, The Chemistry of Organolithium Compounds, Pergamon Press, New York, 1974, p. 133–143.
- 13 M.S. Kharasch et O. Reinmuth, Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, Prentice Hall, New York, 1954, p. 875 et réf. incluses.
- 14 S.T. Ioffe et A.N. Nesmeyanov, The Organic Compounds of Mg, Be, Ca, Sr and Ba, North Holland, Amsterdam, 1967, p. 399 et Réf. incluses.
- 15 G. Daviaud et Ph. Miginiac, Tetrahedron Lett., (1971) 3251.
- 16 G. Gilbert et B.F. Aycock, J. Org. Chem., 22 (1957) 1013.
- 17 R.B. Wagner et H.D. Zook, Synthetic Organic Chemistry, J. Wiley, New York, 1953, p. 546 et 565 et réf. incluses.
- 18 E.T. McCabe, W.F. Barthel, S.I. Gertler et S.A. Hall, J. Org. Chem., 19 (1954) 493.
- 19 L.L. McCoy, J. Am. Chem. Soc., 84 (1962) 2246.
- 20 Y. Inoue, S. Inamasa, M. Horiike, M. Ohno et H.M. Walborsky, Tetrahedron, 24 (1968) 2907.
- 21 C.R. Johnson et T.R. Bade, Synthesis, (1982) 284.
- 22 L.J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, J. Wiley, New York, 1964, p. 118.