

Journal of Organometallic Chemistry, 410 (1991) 277–286
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21753

Addition conjuguée d'organométalliques sur des mésitylcétones α -éthyléniques

F. Barbot, D. N'Goma et Ph. Miginiac *

*Laboratoire de Chimie des Organométalliques associé au CNRS (UA 574), Université de Poitiers,
 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)*

(Reçu le 24 décembre 1990)

Abstract

Reactions of α -ethylenic mesitylketones with a series of organometallic compounds including allylic organometallics and organolithium compounds proceed via exclusive conjugated additions as a result of the steric congestion of the carbonyl of these ketones.

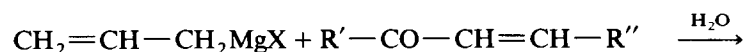
Résumé

De nombreux organométalliques, y compris des organométalliques allyliques et des organolithiens, s'additionnent uniquement en 1,4 sur les mésitylcétones α -éthyléniques. Ce résultat est dû à l'encombrement stérique du carbonyle de ces cétones.

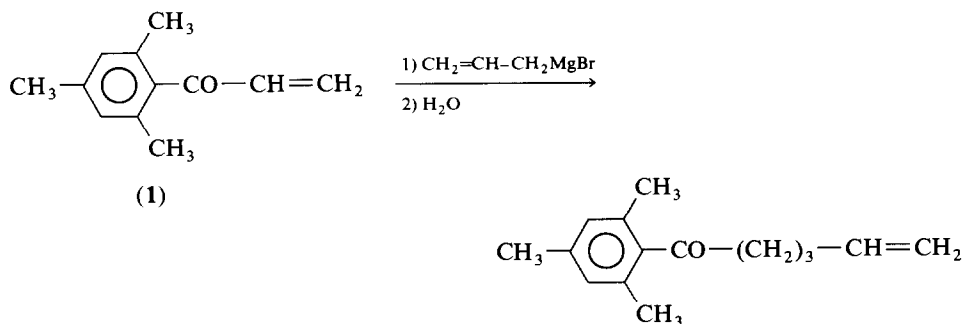
Introduction

Un magnésien saturé [1a,2a,3a,4,5a] ou vinylique [6] conduit lors de son action sur une cétone α -éthylénique à un mélange d'alcool tertiaire et de cétone saturée. Par contre les magnésiens $R-C\equiv CMgBr$ [7–9] et les lithiens RLi [10–12] conduisent le plus souvent au seul alcool d'addition en 1,2.

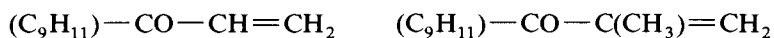
Les magnésiens allyliques $>C=C-CH_2MgX$ ont, comparativement aux magnésiens saturés, un comportement particulier vis à vis des cétones α -éthyléniques, puisqu'ils ne conduisent en général qu'au seul alcool diéthylénique provenant d'une addition en 1,2 [13,14]:



Le seul exemple de réaction conduisant à la cétone d'addition en 1,4 concerne l'action du bromure d'allylmagnésium sur la mésitylvinylcétone **1** [15]:



Il nous a paru intéressant de vérifier si ce comportement était général: nous avons d'une part, étudié l'action d'autres organométalliques allyliques sur les mésitylcétones α -éthyléniques **1-4** et d'autre part, envisagé l'action de divers autres types d'organométalliques sur la cétone **3**. Nous avons enfin étudié l'action de l'hydrure LiAlH_4 sur cette même cétone **3** *.



(1)

(2)

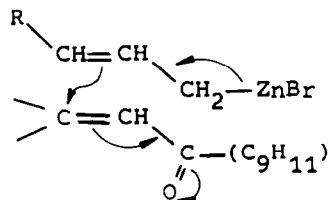


(3)

(4)

1. Action d'organozinciques allyliques sur les cétones **1-4**

Nous avons constaté que les trois réactifs $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{MgBr}$ /éther, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{ZnBr}$ /THF et $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Al}_{2/3}\text{Br}$ /éther s'additionnaient en 1,4 sur la cétone **1** avec, respectivement, des rendements de 67, 90 et 75%. Le meilleur rendement ayant été obtenu à partir du zincique, nous avons poursuivi notre travail en utilisant les dérivés zinciques des bromures $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ et $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$. Les résultats obtenus (Tableau 1) montrent que dans tous les cas seule se forme la cétone d'addition en 1,4, même à partir de la mésitylisobuténylcétone **4** dont l'atome de carbone en 4 est relativement encombré puisqu'il porte deux groupements méthyle. De plus, à partir des zinciques allyliques substitués (essais 3, 4, 6, 7, 10, 11, 14), la réaction se fait avec transposition allylique, vraisemblablement à la suite d'une réaction de substitution électrophile de type SE'_2 sur l'organozincique.



* Remarque: nous conviendrons de représenter par la suite le groupe mésityle par le symbole $(\text{C}_9\text{H}_{11})$.

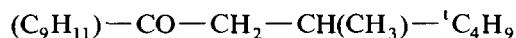
Tableau 1

Essai	Mésitylcétone α -éthylénique	Zincique allylique	Produits formés		Rdt. (%)	Eb (° C / torr)
			Mésitylcétone	δ -éthylénique		
1	(C ₉ H ₁₁) ₂ -CO-CH=CH ₂	CH ₂ =CH-CH ₂ -ZnBr	(C ₉ H ₁₁) ₂ -CO-CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂ (5)	90	128/1	
2	(1)	CH ₂ =C(CH ₃)-CH ₂ -ZnBr	(C ₉ H ₁₁) ₂ -CO-CH ₂ -CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂ (6)	86	125/0.08	
3		CH ₃ -CH=CH-CH ₂ -ZnBr	(C ₉ H ₁₁) ₂ -CO-CH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH=CH ₂ (7)	88	120/0.05	
4		C ₂ H ₅ -CH=CH-CH ₂ -ZnBr	(C ₉ H ₁₁) ₂ -CO-CH ₂ -CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)-CH=CH ₂ (8)	80	128/0.05	
5	(C ₉ H ₁₁) ₂ -CO-C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ =CH-CH ₂ -ZnBr	(C ₉ H ₁₁) ₂ -CO-CH(CH ₃)-CH ₂ -CH=CH ₂ (9)	88	125/0.07	
6	(2)	CH ₃ -CH=CH-CH ₂ -ZnBr	(C ₉ H ₁₁) ₂ -CO-CH(CH ₃)-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH=CH ₂ (10)	73	123/0.05	
7		C ₂ H ₅ -CH=CH-CH ₂ -ZnBr	(C ₉ H ₁₁) ₂ -CO-CH(CH ₃)-CH ₂ -CH(C ₂ H ₅)-CH=CH ₂ (11)	69	128/0.05	
8	(C ₉ H ₁₁) ₂ -CO-CH=CH-CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂ -ZnBr	(C ₉ H ₁₁) ₂ -CO-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH=CH ₂ (12)	88	126/0.07	
9	(3)	CH ₂ =C(CH ₃)-CH ₂ -ZnBr	(C ₉ H ₁₁) ₂ -CO-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂ (13)	82	130/0.07	
10		CH ₃ -CH=CH-CH ₂ -ZnBr	(C ₉ H ₁₁) ₂ -CO-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH(CH ₃)-CH=CH ₂ (14)	86	133/0.07	
11		C ₂ H ₅ -CH=CH-CH ₂ -ZnBr	(C ₉ H ₁₁) ₂ -CO-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH(C ₂ H ₅)-CH=CH ₂ (15)	86	150/0.1	
12	(C ₉ H ₁₁) ₂ -CO-CH=C(CH ₃) ₂	CH ₂ =CH-CH ₂ -ZnBr	(C ₉ H ₁₁) ₂ -CO-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂ (16)	77	130/0.07	
13	(4)	CH ₂ =C(CH ₃)-CH ₂ -ZnBr	(C ₉ H ₁₁) ₂ -CO-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂ (17)	69	150/0.7	
14		CH ₃ -CH=CH-CH ₂ -ZnBr	(C ₉ H ₁₁) ₂ -CO-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH(CH ₃)-CH=CH ₂ (18)	62	150/0.5	

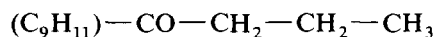
Les mésitylcétone α -éthyléniques s'avérant donner très facilement une réaction d'addition conjuguée en présence de zinciques allyliques nous avons voulu voir si cette propriété se manifestait également avec divers autres types d'organométalliques et la cétone 3.

2. Action de divers autres types d'organométalliques sur la cétone 3

A partir de magnésiens saturés (Tableau 2, essais 1-4) ou vinyliques (essais 5-9) on obtient la seule cétone d'addition conjuguée. Dans le cas du magnésien ${}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ (essai 3), le produit brut de la réaction renferme 85% de la cétone 21 (addition conjuguée) à côté de 15% de la cétone 32 provenant de la réduction de la double liaison de la cétone de départ.

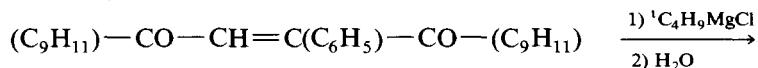


(21)



(32)

Rappelons que dans l'action d'un magnésien saturé sur une cétone, il se forme parfois, à côté de l'alcool tertiaire majoritaire, une petite quantité de l'alcool de réduction, surtout si le magnésien dérive d'un halogénure secondaire ou tertiaire [1b,2b,3b,5b]. Par contre, à notre connaissance, la réduction de la liaison $\text{C}=\text{C}$ d'une cétone α -éthylénique n'a été signalée qu'une fois, lors de l'action du magnésien ${}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ sur la mésitylcétone α -éthylénique 33 [16]:



(33)

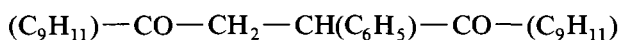


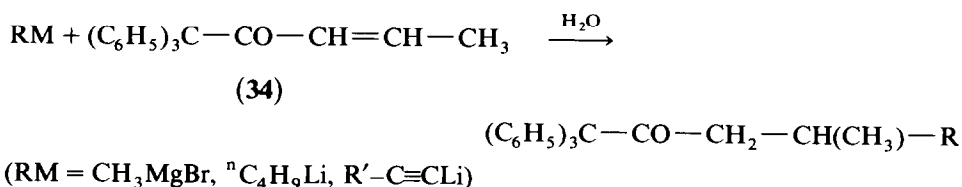
Tableau 2

$(\text{C}_9\text{H}_{11})-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{RM} \longrightarrow (\text{C}_9\text{H}_{11})-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{R}$				
Essai	RM	Cétone	Rdt. (%)	Fb (° C/torr)
1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$	19	72	128/0.05
2	${}^n\text{C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$	20	87	130/0.01
3	${}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$	21	69	130/0.05
4	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{MgCl}$	22	72	140/0.01
5	$\text{CH}_2=\text{CHMgBr}$	23	60	117/0.1
6	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CHMgBr}$	24	90	120/0.05
7	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{MgBr}$	25	69	115/0.05
8	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHMgBr}$	26	73	140/0.1
9	$\text{CH}_2=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{MgBr}$	27	69	145/0.1
10	${}^n\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{CMgBr}$	28	56	158/0.05
11	$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CMgBr}$	29	62	160/0.1
12	CH_3Li	30	76	105/1
13	${}^n\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$	31	80	143/0.5

L'addition en 1,4 observée à partir des magnésiens acétyléniques $R-C\equiv CMgBr$ ($R = {}^n C_4H_9, CH_3O-CH_2$) (essais 10, 11) est remarquable puisque on sait que les seuls exemples connus d'addition de type Michael à partir de $R-C\equiv CMgBr$ concernent soit des diesters $R-CH=C(COOC_2H_5)_2$ [9,17] soit des dinitriles $R-CH=C(CN)_2$ [18].

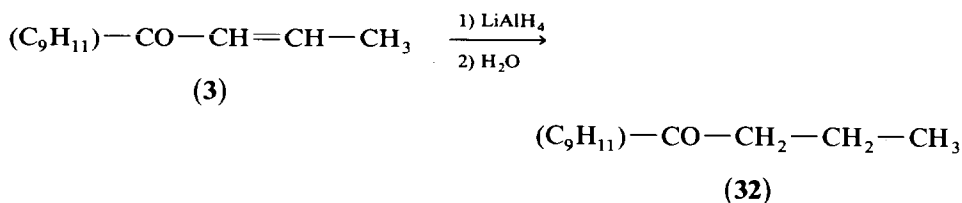
A partir des lithiens CH_3Li et ${}^n C_4H_9Li$ (essais 12, 13), nous n'avons pas trouvé trace de l'alcool d'addition en 1,2 dont on pouvait prévoir la formation: seule se forme la cétone d'addition conjuguée.

Le comportement de la cétone **3** est donc remarquable puisque elle conduit systématiquement au produit d'addition conjuguée. Le seul autre exemple connu d'un comportement analogue concerne une cétone α -éthylénique très encombrée, la tritylpropénylcétone **34** qui donne également le seul produit d'addition conjuguée lors de son action sur des organométalliques variés [7,8]:

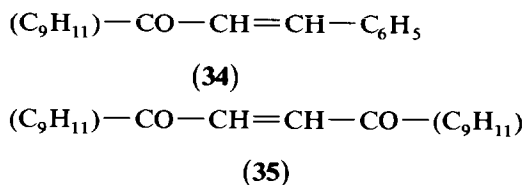


3. Action de l'hydrure $LiAlH_4$ sur la cétone **3**

L'action de $LiAlH_4$ sur la mésitylpropénylcétone **3** ne conduit qu'à la cétone **32** (Rdt. 66%):

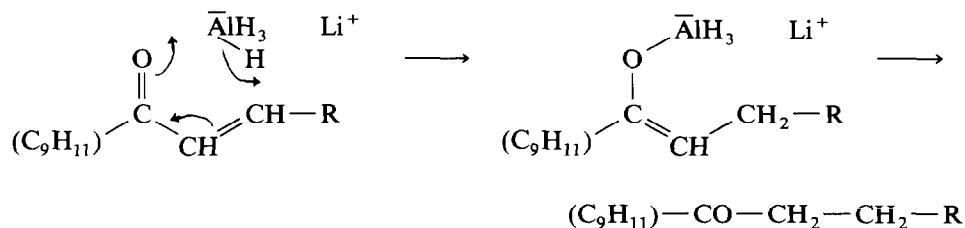


Le même type d'addition conjuguée avait déjà été mis en évidence lors de la formation de cétones saturées par réduction des cétones α -éthyléniques **34** [19] et **35** [20].

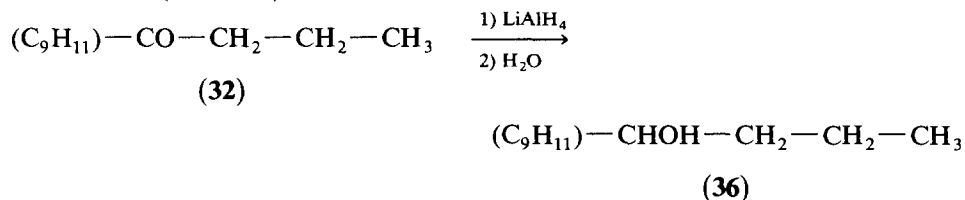


Rappelons que le plus souvent l'action de $LiAlH_4$ sur une cétone α -éthylénique conduit à l'alcool α -éthylénique correspondant (addition 1,2) en mélange avec une cétone saturée (addition 1,4) et un alcool saturé (additions 1,2 et 1,4) [21-23].

L'addition en 1,4 que nous avons observée peut s'expliquer par l'intervention d'un transfert électronique à six centres [20]:

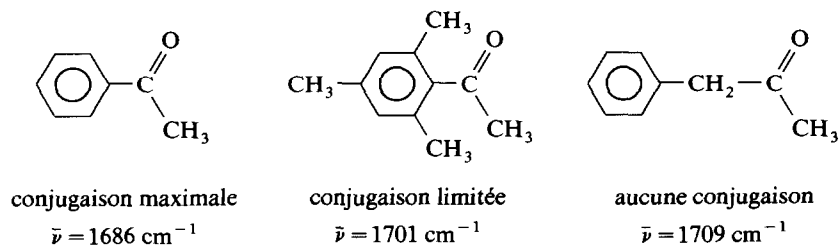


Notons enfin que la cétone **32**, traitée par LiAlH_4 , conduit bien à l'alcool de réduction **36** (Rdt. 68%):



4. Essai d'interprétation

Dans une cétone $(\text{C}_9\text{H}_{11})-\text{CO}-\text{R}$ les deux groupes méthyle en *o* et *o'* empêchent l'atome d'oxygène de se placer dans le plan du cycle aromatique. La majorité des molécules adopte une conformation qui s'oppose en partie à la conjugaison entre le groupe $\text{C}=\text{O}$ et le noyau aromatique. Une telle conformation est confirmée d'une part, par les spectres UV [24] et Raman [25] de l'acétomésitylène et d'autre part, par les valeurs relatives du nombre d'onde de la bande d'absorption IR de chacun des composés suivants [26]:



L'attaque d'un organométallique sur l'atome de carbone d'un groupe $\text{C}=\text{O}$ se faisant selon une direction perpendiculaire au plan qui renferme ce groupe et les deux liaisons qui en sont issues, on s'explique qu'une telle attaque soit difficile dans le cas d'une alkylmésitylcétone: on observe alors essentiellement une réaction d'énolisation [27].

Le même type de conformation intervient au niveau des mésitylcétone α -éthyléniques: une étude par modélisation moléculaire au niveau de la mésitylpropénylcétone **3** $(\text{C}_9\text{H}_{11})-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ a montré que le plan du groupe $\text{C}=\text{O}$ est décalé d'environ 60° par rapport au plan du cycle aromatique

tandis que le motif $\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ reste plan *. En présence d'un organométallique, ce type de cétone réagit systématiquement par son atome de carbone en 4 qui est électrophile et stériquement dégagé, et ce même avec un magnésien $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CMgBr}$ ou un lithien RLi .

Avec l'hydruure LiAlH_4 c'est également l'atome de carbone le plus dégagé qui est de préférence attaqué dans le cas d'une mésitylcétone α -éthylénique, mais l'attaque du groupe $\text{C}=\text{O}$ reste possible dans le cas d'une alkylmésitylcétone, compte tenu de la petite taille de l'ion hydruure potentiel.

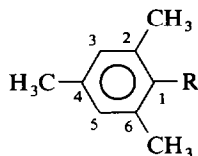
Partie expérimentale

Introduction

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil GC 12 1MB Delsi Instrument (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonne analytique de 2 m (diamètre 0.63 cm) à remplissage 20% SE30. Les spectres IR ont été enregistrés sur les produits à l'état pur entre lames de chlorure de sodium avec un appareil IR 4240 Beckman; intensité des bandes: F, forte; m, moyenne; f, 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.

Caractéristiques spectrales du groupement (C_9H_{11})

IR: 850 cm^{-1} (F), caractéristique d'un cycle benzénique tétrasubstitué en 1, 2, 4, 6 [28]; RMN: δ (ppm) (CCl_4): 6.7 (s app., H^3, H^5); 2.1 (s, CH_3 en 4); 2.0 (s, CH_3 en 2 et CH_3 en 6).



(C_9H_{11})- $\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (1): on fait agir selon [29] $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{COCl}$ (produit commercial) sur du mésitylène au sein de CS_2 en présence de AlCl_3 . La cétone (C_9H_{11})- $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ initialement formée se trouve déshydrohalogénée lors de la distillation du produit brut de la réaction. Rdt. 49%. Eb ($^\circ\text{C}/\text{torr}$): 90/0.07: $n_{\text{D}}^{20} = 1.5307$. RMN: 6.4 (dd, $J = 10\text{ Hz}$, $J' = 17\text{ Hz}$, $=\text{CH}$); 5.4–6.0 (m, $=\text{CH}_2$).

Mésitylcétone α -éthyléniques (2–4): dans un mélange refroidi à 0°C AlCl_3 (70 g, 0.52 mol)/ CS_2 (200 ml), on introduit un mélange chlorure d'acide α -éthylénique (0.5 mol)/mésitylène (60 g, 0.5 mol)/ CS_2 (50 ml) à une vitesse telle que la température reste inférieure à 10°C . Après 2 h à température ambiante on jette sur une solution glacée de HCl 0.5 M (300 ml). Après extraction à l'éther, l'ensemble des phases organiques est lavé avec NaOH 5 M (100 ml) puis avec de l'eau. Après séchage (CaCl_2) et évaporation du solvant, la cétone est distillée.

* Nous remercions J. Villieras (Laboratoire de Synthèse Organique, Université de Nantes) pour cette étude.

$(C_9H_{11})-CO-C(CH_3)=CH_2$ (**2**): à partir de $CH_2=C(CH_3)-COCl$ [30]. Rdt. 39%. Eb ($^{\circ}C/torr$): 92/0.05. Litt. [31]. RMN: 5.4 et 5.7 (2s app., $=CH_2$); 1.9 (s app., $CH_3-C=$).

$(C_9H_{11})-CO-CH=CH-CH_3$ (**3**): à partir de $CH_3-CH=CH-COCl$ [32]. Rdt. 95%. Eb ($^{\circ}C/torr$): 98/0.07. Litt. [32]. RMN: 6.4 (dq, $J = 16$ Hz, $J' = 5$ Hz, $CH_3-CH=$); 6.2 (d, $J = 16$ Hz, $CO-CH$); 1.8 (d, $J = 5$ Hz, $CH_3-C=$) (essentiellement E).

$(C_9H_{11})-CO-CH=C(CH_3)_2$ (**4**): à partir de $(CH_3)_2C=CH-COCl$ [33]. Rdt. 59%. Eb ($^{\circ}C/torr$): 110/0.1. Litt. [34]. RMN: 5.9–6.1 (m, $=CH$); 1.9 et 2.1 (2s app., $CH_3-C=$).

Préparation des organométalliques. Les organométalliques suivants ont été préparés selon des méthodes décrites dans la littérature: $CH_2=CH-CH_2MgBr$ /éther [35], $R-CH=CH-CH_2ZnBr$ /THF [36,37], $CH_2=CH-CH_2Al_{2/3}Br$ /éther [38,39], $(CH_3)_3Si-CH_2MgCl$ /éther [40], magnésiens vinyliques/THF [41] (préparation de $CH_2=C(Br)-Si(CH_3)_3$ [42]), ${}^nC_4H_9-C\equiv CMgBr$ /éther [43], $CH_3O-CH_2-C\equiv CMgBr$ /éther/ CH_2Cl_2 [44], CH_3Li /éther [45], nC_4H_9Li /hexane (solution commerciale 1.5 M). Les réactions avec $LiAlH_4$ ont été réalisées dans l'éther selon [46] ($LiAlH_4/C=O = 0.06/0.1$).

Mode opératoire général. À l'organométallique préparé à partir d'un halogénure (0.2 mol) ou à partir d'un alcyne-1 (0.2 mol) on ajoute, à température ambiante, la cétone (0,05 mol) diluée d'éther (20 ml). Après 4 h de chauffage à reflux et retour à température ambiante, le mélange est hydrolysé (NH_4Cl/H_2O pour les magnésiens, NH_3/H_2O pour les zinciques, H_2O pour l'aluminique). Après extraction à l'éther, séchage (Na_2SO_4) et évaporation des solvants, la cétone est distillée.

$(C_9H_{11})-CO-CH(R^1)-C(R^2)(R^3)-CH(R)-CH=CH_2$ (**5**, **7–12**, **14–16**, **18**): IR (cm^{-1}): 3090 (m), 1640 (m), 990 (m), 910 (F) ($CH=CH_2$); RMN: 5.2–6.0 (m, $CH=$); 4.6–5.2 (m, $=CH_2$); 1.8–2.7 (m, $CO-CH$ et $CH-C=$).

$(C_9H_{11})-CO-CH_2-C(R^1)(R^2)-CH_2-C(CH_3)=CH_2$ (**6**, **13**, **17**): IR (cm^{-1}): 3080 (m), 1650 (m), 890 (F) ($=CH_2$); RMN: 4.5–4.9 (m, $=CH_2$); 1.7 (s, $CH_3-C=$).

$(C_9H_{11})-CO-CH_2-CH(CH_3)-R$ (**19–22**, **30**, **31**): IR (cm^{-1}): **22** 1250 (m), 840 (F), 750 (m) $Si(CH_3)_3$. RMN: 2.0–2.6 (m, $CO-CH_2-CH$); 0.9 (d, $J = 6$ Hz, CH_3-CH); 0.8–1.7 (m, $R = C_2H_5$, nC_3H_7 , nC_4H_9); 0.7–1.2 (m, $R = {}^1C_4H_9$). Pour $R=CH_2-Si(CH_3)_3$: 0.4–0.7 (m, CH_2-Si); 0.0 (s, $Si(CH_3)_3$).

$(C_9H_{11})-CO-CH_2-CH_2-CH_3$ (**32**): cette cétone a été préparée à partir de ${}^nC_3H_7-COCl$ en opérant comme pour les cétones **2–4**; Rdt. 75%. Eb ($^{\circ}C/torr$): 105/1; $n_D^{20} = 1.5082$. Litt. [47]. RMN: 2.5 (t, $J = 6$ Hz, $CO-CH_2$); 1.3–2.0 (m, CH_2-CH_3); 0.9 (t, $J = 6$ Hz, CH_3). Grâce à la cétone **32** ainsi préparée nous avons pu identifier le 2ème constituant du mélange obtenu lors de l'action de 1C_4H_9MgCl sur la cétone **3** et nous avons confirmé l'obtention de cette seule cétone **32** lors de l'action de $LiAlH_4$ sur cette même cétone **3**.

$(C_9H_{11})-CO-CH_2-CH(CH_3)-C(R^1)=C(R^2)-R^3$:

23: $R^1 = R^2 = R^3 = H$; IR (cm^{-1}): 3080 (m), 1640 (m), 995 (m), 915 (m) ($CH=CH_2$). RMN: 5.4–6.0 (m, $CH=$); 4.6–5.1 (m, $=CH_2$); 2.4–3.2 (m, $CO-CH_2-CH$); 1.1 (d, $J = 6$ Hz, CH_3-CH).

24: $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = CH_3$; IR (cm^{-1}): 965 (m) ($CH=CH$). RMN: 4.8–5.6 (m, $CH=CH$); 2.7–3.4 (m, $CH-C=$); 2.5 (d, $J = 6$ Hz, $CO-CH_2$); 1.5–1.8 (m, $CH_3-C=$); 1.0 (d, $J = 6$ Hz, CH_3-CH).

25: $R^1 = CH_3$, $R^2 = R^3 = H$; IR (cm^{-1}): 890 (m) ($=CH_2$). RMN: 4.5–4.8 (m,

=CH₂); 2.3–3.0 (m, CO–CH₂–CH); 1.7 (s app., CH₃–C=); 1.1 (d, $J = 6$ Hz, CH₃–CH).

26: R¹ = H, R² = R³ = CH₃; RMN: 4.7–5.1 (m, CH=); 2.5–3.3 (m, CH–C=); 2.5 (d, $J = 6$ Hz, CO–CH₂); 1.6 et 1.7 (2s, CH₃–C=); 1.0 (d, $J = 6$ Hz, CH₃–CH).

27: R¹ = Si(CH₃)₃, R² = R³ = H; IR (cm⁻¹): 870 (=CH₂); 1250 (m), 835 (tF), 750 (m) (Si(CH₃)₃). RMN: 5.2 et 5.5 (2d, $J = 2$ Hz, =CH₂); 2.4–3.2 (m, CO–CH₂–CH); 1.2 (d, $J = 6$ Hz, CH₃–CH); 0.1 (s, Si(CH₃)₃).

(C₉H₁₁)–CO–CH₂–CH(CH₃)–C≡CR:

28: R = ⁿC₄H₉; RMN: 1.7–2.8 (m, CO–CH₂–CH–C≡C–CH₂); 0.6–1.6 (m, ⁿC₃H₇); 1.1 (d, $J = 6$ Hz, CH₃–CH).

29: R=CH₃–OCH₂; RMN: 3.8 (d, $J = 2$ Hz, CH₂–O); 3.2 (s, OCH₃); 2.4–3.2 (m, CO–CH₂–CH); 1.2 (d, $J = 6$ Hz, CH₃–CH).

(C₉H₁₁)–CHOH–CH₂–CH₂–CH₃ (**36**): Eb (°C/torr): 120/0.1; $n_D^{20} = 1.5210$. RMN: 4.8 (t, $J = 7$ Hz, CHOH); 3.0 (s, OH); 0.7–1.9 (m, ⁿC₃H₇).

Bibliographie

- 1 M.S. Kharasch et O. Reinmuth, Grignard Reactions Of Non-metallic Substances, Prentice Hall, New York, 1954, (a) p. 196, (b) p. 147.
- 2 S.T. Ioffe et A.N. Nesmeyanov, The Organic Compounds of Magnesium, Beryllium, Calcium, Strontium and Baryum, North-Holland, Amsterdam, 1967, (a) p. 194, (b) p. 121.
- 3 K. Nutzel, Methoden der Organischen Chemie, Vol. 13/2a, 4^e ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1972, (a) p. 302, (b) p. 297.
- 4 S. Pataï et Z. Rappoport, dans S. Pataï (Ed.), The Chemistry of Alkenes, Wiley, London, 1964, p. 501.
- 5 T. Eicher, dans S. Pataï (Ed.), The Chemistry of the Carbonyl Group, Wiley, London, 1966, (a) p. 662, (b) p. 639.
- 6 N. Boccara et P. Maitte, Bull. Soc. Chim. Fr., (1972) 1448.
- 7 D. Seebach, M. Ertas, R. Locher et W.B. Schweizer, Helv. Chim. Acta, 68 (1985) 264.
- 8 R. Locher et D. Seebach, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 20 (1981) 569.
- 9 Y. Frangin, R. Couffignal et M. Gaudemar, Bull. Soc. Chim. Fr., (1971) 246.
- 10 B.J. Wakefield, The Chemistry of Organolithium Compounds, Pergamon, Oxford, 1974, p. 133.
- 11 B.J. Wakefield, Organolithium Methods, Academic Press, London, 1988, p. 71.
- 12 E. Schollkopf, Methoden der Organischen Chemie, Vol. 13/1, 4^e ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1970, p. 178.
- 13 G. Courtois et L. Miginiac, J. Organomet. Chem., 69 (1974) 1.
- 14 M.E. Idrissi et M. Santelli, J. Org. Chem., 53 (1988) 1010.
- 15 W.A. Demeester et R.C. Fuson, J. Org. Chem., 30 (1965) 4332.
- 16 R.E. Lutz et W.G. Reveley, J. Am. Chem. Soc., 63 (1941) 3178.
- 17 M. Julia et C.H. Descoins, Bull. Soc. Chim. Fr., (1964) 2541.
- 18 W. Parker et R. Ramage, J. Org. Chem., 28 (1963) 1722.
- 19 R.E. Lutz et J.O. Weiss, J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 1814.
- 20 R.E. Lutz et J.S. Gillespie, J. Am. Chem. Soc., 72 (1950) 2002.
- 21 N.G. Gaylord, Reduction with Complex Metal Hydrides, Interscience, New York, 1956, p. 170.
- 22 A. Hajos, Methoden der Organischen Chemie, Vol. 4/1d, 4^e ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1981, p. 297.
- 23 J. Seyden-Penne, Réductions par les alumino- et borohydrures en Synthèse Organique, Technique et Documentation, Paris, 1988, p. 83.
- 24 O'Shaughnessy et W.H. Rodebush, J. Am. Chem. Soc., 62 (1940) 2906.
- 25 R.H. Saunders, M.J. Murray et F.F. Cleveland, J. Am. Chem. Soc., 63 (1941) 3121.
- 26 W.M. Schubert et W.A. Sweeney, J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 4172.
- 27 W.G. Young et J.D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 68 (1946) 1472.
- 28 K. Nakanishi, Infrared Absorption Spectroscopy, Holden-Day, San Francisco, 1962, p. 27.
- 29 R.C. Fuson et C.H. McKeever, J. Am. Chem. Soc., 62 (1940) 2088.
- 30 C.E. Rehberg, M.B. Dixon et C.H. Fisher, J. Am. Chem. Soc., 67 (1945) 208.

- 31 R.C. Fuson, W.E. Ross et C.H. McKeever, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939) 414.
- 32 R.C. Fuson, R.E. Christ et G.M. Whitman, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 2450.
- 33 L.I. Smith et V.A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2671.
- 34 H. Riviere et P.W. Tang, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 2455.
- 35 R.A. Benkeser, *Synthesis*, (1971) 347.
- 36 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 974.
- 37 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 1475.
- 38 L. Miginiac, *Ann. Chim.*, [13] 6 (1961) 1071.
- 39 G. Picotin et Ph. Miginiac, *J. Org. Chem.*, 50 (1985) 1299.
- 40 T. Shioiri, T. Aoyama et S. Mori, *Organic Syntheses*, Vol. 68, John Wiley, New York, 1989, p. 1.
- 41 H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1957) 728.
- 42 R.K. Bockman, D.M. Blum, B. Ganem et N. Halvey, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. VI, John Wiley, New York, 1988, p. 1033.
- 43 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971, p. 26.
- 44 F. Barbot et Ph. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 222 (1981) 1.
- 45 S. Julia, M. Julia et G. Linstrumelle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 3499.
- 46 L.F. Fieser et M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 1, John Wiley, New York, 1967, p. 581.
- 47 P.H. Gore, J.A. Hoskins et S. Thornburn, *J. Chem. Soc. (B)*, (1970) 1343.