



ment fonction de la température. Il n'y a pas ici d'équilibre, et les proportions dépendent de la concentration des bromures, de la vitesse d'agitation et de la vitesse d'introduction du produit. On peut, en jouant sur ces facteurs, faire varier le rapport forme conjuguée/forme allénique de 1,5 à 10 ou 15.

Partie expérimentale - Les bromures utilisés sont le plus souvent le bromo-1 éthyl-2 butadiène-2.3<sup>(5)</sup> et le bromo-2 éthyl-3 butadiène-1.3<sup>(6)</sup>. Les solutions magnésiennes (en général 0,5 molaires) sont préparées dans l'éther (I) ou le THF (II), avec amorçage par une trace de dibromoéthane (I) ou de chlorure mercurique (II). Les carbures de duplication, dont la présence fausserait les dosages, sont éliminés par évaporation à sec sous bon vide et redissolution dans l'éther. C'est la solution obtenue par redissolution qui est partiellement hydrolysée. Le mélange d'hydrolyse est filtré, évaporé sous vide, redissous, etc.. Les solutions sont toujours filtrées (filtres Millipore) pour assurer une bonne limpidité, et l'on mesure les aires des bandes de diène conjugué ( $1585\text{cm}^{-1}$ ) et d'allénique ( $1950\text{cm}^{-1}$ ). Cette dernière chevauche une bande d'absorption de l'éther: la bande composite est analysée sur un Curve Resolver 310 (Du Pont de Nemours). Le rapport des aires bande de diène conjugué/bande allénique diffère peu du rapport des proportions moléculaires. L'erreur relative sur les mesures est de  $\pm 4\%$ .

A partir de (I) (R = éthyl, n-butyl ou cyclohexyl), le rapport conjugué/allénique varie de 1,6-1,8 à 7,5-8 quand les temps de réaction varient de 15mn à 5 heures pour 0,1 mole. Une solution où le rapport des formes magnésiennes est initialement de 8 donne, après hydrolyse à 25%, un rapport conjugué/allénique de 40 à 50. Après une seconde hydrolyse partielle, la présence de forme allénique est tout juste décelable.

-----

- 1/ S.Combrisson, E.Michel, C.Troyanowsky - C.R.Acad.Sci., 1968, 267 C, 326
- 2/ E.Michel, C.Troyanowsky - C.R.Acad.Sci., 1968, 267 C, 408
- 3/ E.Michel, J.Raffi, C.Troyanowsky - C.R.Acad.Sci., 1971, 272 C, 1643
- 4/ G.M.Whiteides, J.E.Nordlander, J.D.Roberts - J.Amer.Chem.Soc., 1962, 84, 2010
- 5/ N.Lumbroso-Bader, E.Michel, C.Troyanowsky - Bull.Soc.chim., 1967, 189
- 6/ E.Michel - Thèse, Paris 1970

-----