

## ADDITION DU DI-*t*-BUTYLZINC A LA TRIPLE LIAISON DES ENYNES CONJUGUES, SIMPLES ET FONCTIONNELS: INFLUENCE DE DIVERS FACTEURS SUR LA STEREOCHIMIE DE LA REACTION

G. COURTOIS et L. MIGINIAC

*Laboratoire de Synthèse Organique, Groupe de Recherches de Chimie Organique, Université de Poitiers, 86022 Poitiers (France)*

(Reçu le 4 février 1980)

### Summary

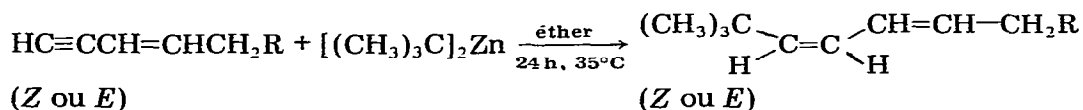
Addition reaction between di-*t*-butylzinc and a conjugated *E*- or *Z*-enyne in refluxing tetrahydrofuran, is a regioselective but not a stereoselective reaction: for the resulting conjugated diene, the formation of four stereoisomers *ZE*, *EZ*, *ZZ* and *EE*, or of two or three isomers only is observed. This fact can be explained by the establishment of equilibria between several  $\alpha$ -unsaturated organozinc compounds which appear as intermediates.

### Résumé

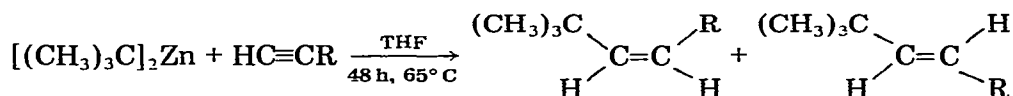
La réaction d'addition du di-*t*-butylzinc à la triple liaison des énynes conjugués, simples et fonctionnels, effectuée à reflux du tétrahydrofur au lieu d'à reflux de l'éther, est encore régiosélective, mais n'est plus stéréosélective; le diène conjugué formé à partir d'un ényne conjugué de structure *E* ou de structure *Z* peut alors correspondre aux quatre isomères *ZE*, *EZ*, *ZZ* et *EE* ou à seulement deux ou trois d'entre eux. Ce phénomène peut s'expliquer par l'existence d'équilibres au niveau des entités organométalliques intermédiaires de type  $\alpha$ -insaturé.

### Introduction

Nous avons récemment montré [1] que le di-*t*-butylzinc s'additionne aisément aux énynes conjugués  $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{R}$ , par chauffage des réactifs à reflux de l'éther: la réaction a lieu uniquement sur la triple liaison, le groupe-ment *t*-butyle se fixant sur l'atome de carbone terminal, et elle procède uniquement par un processus de *trans*-addition; elle permet donc d'effectuer la synthèse, de manière régiosélective et stéréosélective, de diènes conjugués:



Nous avons également montré [2] que le di-*t*-butylzinc, pratiquement sans action sur les composés acétyléniques vrais  $\text{HC}\equiv\text{CR}$  en opérant à reflux de l'éther, pouvait donner une réaction d'addition sur la triple liaison de ces composés à condition d'opérer à reflux du tétrahydrofurane:



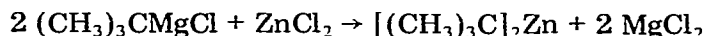
(Rdt. 40–65%)

Mais on remarque que si la réaction est encore régiosélective, puisque l'addition du groupement *t*-butyle ne s'effectue que sur le carbone acétylénique terminal, elle n'est plus stéréosélective puisqu'elle conduit en effet à un mélange de deux structures *Z* et *E* résultant respectivement d'une *trans*- et d'une *cis*-addition; de plus, les proportions des deux structures varient nettement selon le composé acétylénique considéré, le produit résultant de la *cis*-addition étant prépondérant lorsque l'encombrement stérique est important au niveau de la triple liaison. Dans ces mêmes conditions expérimentales, nous avons observé un résultat tout à fait semblable avec le 1-cyclohexénylène conjugué (1-cyclo- $\text{C}_6\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CH}$ ) (Rdt. 70%, *Z/E* 65/35), alors qu'à reflux de l'éther, cet ényne ne conduit qu'au produit d'addition *Z* (Rdt. 65%).

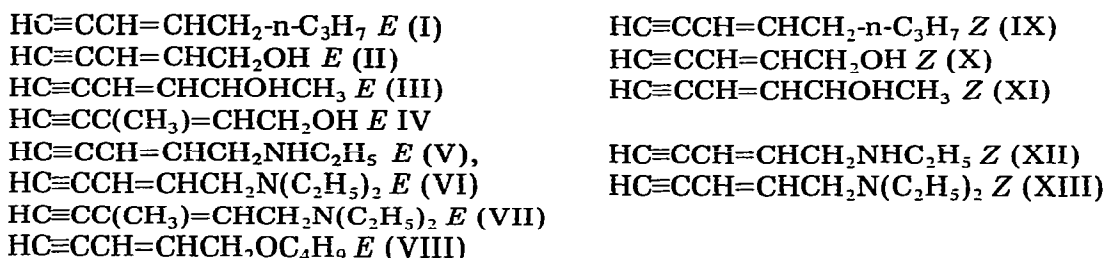
Nous nous sommes donc proposés d'étudier l'influence de divers facteurs (température de réaction, nature du solvant, nature des substituants) sur la régiosélectivité et la stéréosélectivité de la réaction d'addition du di-*t*-butylzinc aux énynes conjugués.

## Résultats

Comme dans les travaux précédents, l'organozincique est préparé "in situ" selon les références 3–5 au sein de l'éther ou du tétrahydrofurane, par la réaction d'échange:



Nos essais ont été effectués avec les treize énynes conjugués:

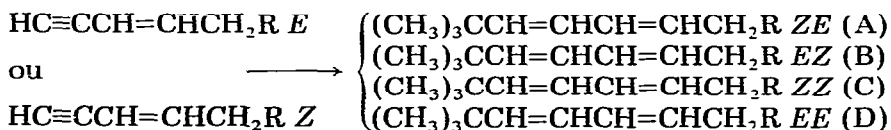


Nos premiers essais ont rapidement montré que partant d'un ényne de structure *Z* ou d'un ényne de structure *E*, il se formait, par chauffage des réactifs pendant 48 h à reflux du THF, uniquement le diène conjugué résultant de l'addition sur la triple liaison (le groupement *t*-butyle se fixant sur l'atome de carbone terminal), mais ce composé peut correspondre à deux, trois ou aux

TABLEAU 1  
ACTION DU DI-t-BUTYLZINC SUR LES CARBURES

Enyne	Conditions expérimentales	Rdt. (%)	A(%)	C(%)	B(%)	D(%)
I	éther, 24 h, 35°C	40	100	0	0	0
I	THF, 48 h, 65°C	65	75		25	
IX	éther, 24 h, 35°C	30	0	100	0	0
IX	THF, 48 h, 65°C	70	50		50	

quatre stéréoisomères envisageables (voir Tableaux 1, 2 et 3):



Ce phénomène paraît lié conjointement à l'effet thermique (65°C au lieu de 35°C) et à la basicité plus élevée du solvant (THF plus basique que l'éther): en effet les essais à 35°C au sein du THF donnent des résultats analogues à ceux obtenus à reflux de l'éther et les essais à 65°C au sein d'un mélange éther/toluène conduisent au même résultat qu'à reflux de l'éther.

De plus, nous constatons que dans les mêmes conditions expérimentales,

TABLEAU 2  
ACTION DU DI-t-BUTYLZINC SUR LES ALCOOLS

Enyne	Conditions expérimentales	Rdt. (%)	A(%)	B(%)	C(%)	D(%)
II	éther, 24 h, 35°C	45	100	0	0	0
	THF, 24 h, 20°C	50	100	0	0	0
	THF, 24 h, 35°C	55	100	0	0	0
	THF, 3 h, 65°C	45	100	0	0	0
	THF, 24 h, 65°C	60	45	55	0	0 <sup>a</sup>
	THF, 48 h, 65°C	70	20	80	0	0
	THF, 80 h, 65°C	65	20	80	0	0
	éther/toluène 48 h, 65°C	40	100	0	0	0
X	éther, 24 h, 35°C	15	0	0	100	0
	THF, 48 h, 65°C	5	50	0	50	0
III	éther, 24 h, 35°C	60	100	0	0	0
	THF, 24 h, 35°C	75	80	0	20	0
	THF, 3 h, 65°C	70	53	20	27	0
	THF, 24 h, 65°C	75	45	22	33	0
	THF, 48 h, 65°C	72	23	35	42	0
	THF, 80 h, 65°C	70 <sup>b</sup>	27	32	41	0
XI	éther, 24 h, 35°C	40	0	0	100	0
	THF, 48 h, 65°C	30	50	0	50	0
IV	éther, 24 h, 35°C	50	100	0	0	0
	THF, 48 h, 65°C	65	16	0	32	52

<sup>a</sup> La formation du stéréoisomère D qui n'apparaît pas dans ces expériences, a pu être observée dans d'autres conditions expérimentales (action de  $(\text{CH}_3)_3\text{CMgCl}$ , à reflux du THF et en présence de CuI [12]).

<sup>b</sup> Dans ce cas, la formation d'une faible quantité (Rdt. 5%) de carbure vinylallénique:  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$  a été observée.

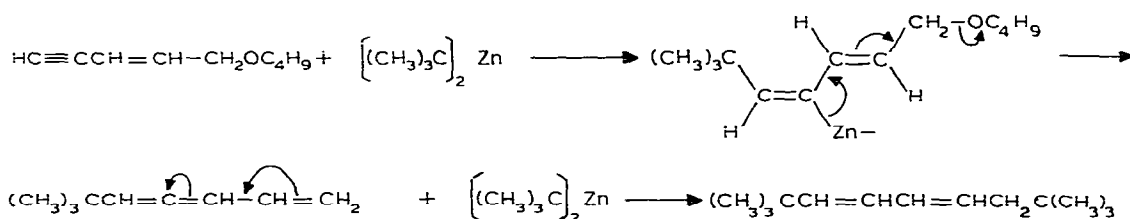
TABLEAU 3  
ACTION DU DI-*t*-BUTYLZINC SUR LES AMINES

Enyne	Conditions expérimentales	Rdt. (%)	A(%)	B(%)	C(%)	D(%)
V	éther, 24 h, 35°C	40	100	0	0	0
V	THF, 48 h, 65°C	35	10	42	35	13
XII	éther, 24 h, 35°C	10	0	0	100	0
XII	THF, 48 h, 65°C	5	10	40	40	10
VI	éther, 24 h, 35°C	37	100	0	0	0
VI	THF, 48 h, 65°C	40	20	35	30	15
XIII	éther, 24 h, 35°C	42	0	0	100	0
XIII	THF, 48 h, 65°C	35	24	31	35	10
VII	éther, 24 h, 35°C	40	100	0	0	0
VII	THF, 48 h, 65°C	50	24	22	46	8

l'équilibre paraissant atteint en général après 48 h de chauffage à reflux du THF, le nombre et les proportions des stéréoisomères dépendent essentiellement de la nature du groupement fonctionnel R (alkyle, alcool, amine): en effet, bien que les rendements soient généralement faibles avec les énynes fonctionnels Z, vraisemblablement par suite de l'altération de ces énynes dans le milieu réactionnel (réaction de cyclisation en dérivés furanniques ou pyrroliques), les résultats observés sont qualitativement les mêmes qu'avec les énynes E correspondants.

Il était nécessaire de s'assurer que la modification de stéréochimie au niveau de la liaison éthylénique du composé initial n'était pas due à une isomérisation, préalable à la réaction d'addition, provoquée par la présence de sels (ZnCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>) au sein du milieu réactionnel; à cet effet, nous avons traité l'alcool II par une solution équimoléculaire de ZnCl<sub>2</sub> et MgCl<sub>2</sub> au sein du tétrahydrofuranne; après chauffage des réactifs pendant 48 h à 65°C et traitements usuels, on obtient uniquement l'alcool II (Rdt. 90%), donc de structure inchangée.

Enfin, dans le cas de l'éther-oxyde VIII, la réaction réalisée par chauffage des réactifs pendant 48 h à reflux du tétrahydrofuranne, conduit à un produit final différent de celui observé au sein de l'éther [1]: en effet le seul produit obtenu est le diène conjugué: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH=CHCH=CHCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Rdt. 35%). Ce résultat peut s'interpréter par une addition-élimination conduisant à un vinyl-allène, suivie de l'addition d'une autre mole de di-*t*-butylzinc sur cet intermédiaire:

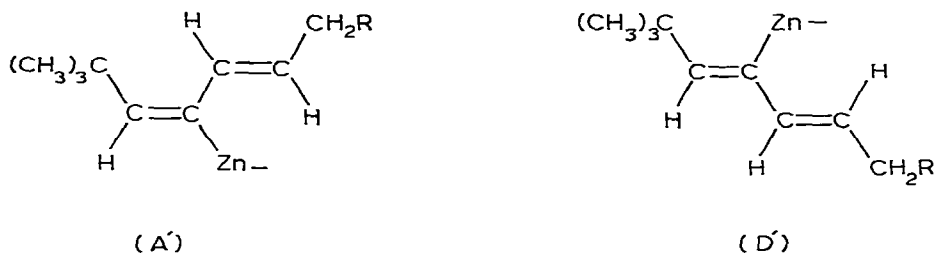


Cette interprétation est cohérente avec le fait que l'on a observé lors de la réaction entre le di-*t*-butylzinc et l'alcool III (chauffage 80 h à reflux du THF),

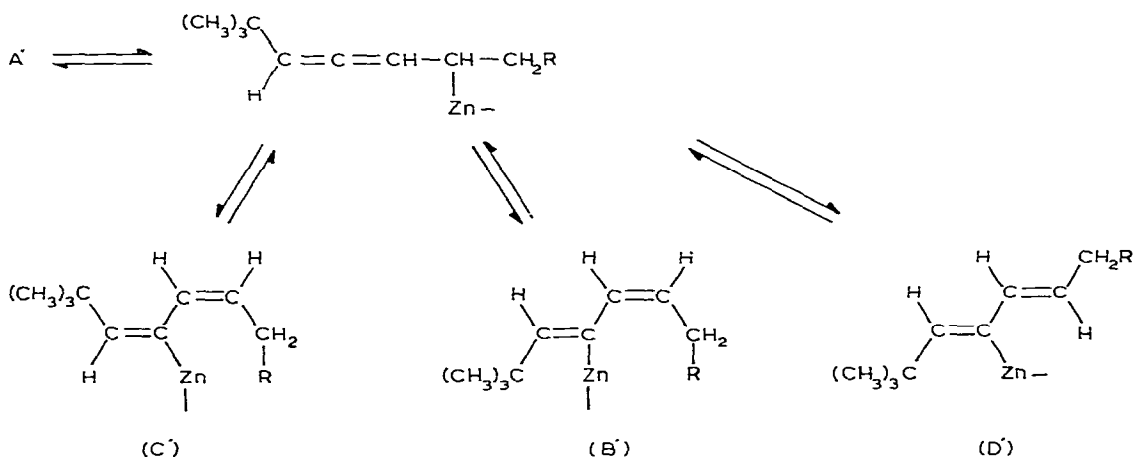
la formation d'une faible quantité (Rdt. 5%) du carbure vinylallénique:  
 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$  (*Z* + *E*).

### Interprétation théorique

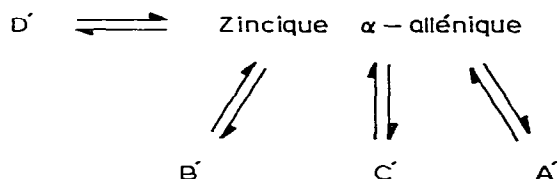
Puisque dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées dans ce travail, l'action du di-*t*-butylzinc sur un composé acétylénique vrai conduit à la fois à une *cis*- et à une *trans*-addition [2], il est logique d'envisager à partir d'un ényne conjugué de structure *E* par exemple, la formation des deux organométalliques intermédiaires suivants:



Par suite de la présence d'un système  $\alpha$ -éthylénique, les équilibres suivants sont susceptibles de s'établir:



De même à partir de D', on peut envisager les équilibres:



A noter que lorsque R est un groupement hétéroatomique à doublets libres, les structures B' et C' correspondant aux produits finaux B et C (produits généralement obtenus en quantités importantes, surtout avec les amines) sont

stabilisées par complexation entre l'hétéroatome et le groupement organozincique (pseudocycles à six chaînons).

## Conclusion

L'addition du di-*t*-butylzinc aux ényne conjugués est régiosélective et stéréosélective, au sein de l'éther, ou de tout autre solvant, à température  $\leq 35^\circ\text{C}$ ; ceci permet la synthèse univoque de diènes conjugués de structure:  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{R}$  *ZE*, à partir de  $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{R}$  *E* et  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{R}$  *ZZ*, à partir de  $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{R}$  *Z*.

En opérant à reflux du tétrahydrofurane cette réaction est toujours régiosélective, mais n'est plus stéréosélective: elle peut alors conduire pour le diène conjugué aux quatre stéréoisomères possibles *ZE*, *EZ*, *ZZ* et *EE* ou à seulement deux ou trois d'entre eux; il nous a été possible dans plusieurs cas d'obtenir chaque stéréoisomère pur, ce qui constitue un résultat expérimental très intéressant en vue de la préparation et de l'identification de diènes conjugués correspondant à une stéréochimie donnée.

L'interprétation théorique de ces résultats peut être réalisée en envisageant l'existence d'équilibres au niveau des entités organozinciques intermédiaires de type allylique et de type  $\alpha$ -allénique.

Enfin, dans le cas d'un éther-oxyde, nous avons observé une réaction d'addition-élimination suivie d'une nouvelle réaction d'addition, conduisant à un carbure diénique conjugué possédant deux substituants *t*-butyle.

## Partie Expérimentale

### Préparation du di-*t*-butylzinc

Elle est effectuée selon le mode opératoire décrit dans réf. 1, soit au sein de l'éther, soit au sein du tétrahydrofurane.

### Préparation des ényne conjugués

*Carbures I et IX.* Leur préparation est réalisée selon réf. 6; le mélange d'isomères (*Z/E*: 55/45, Eb.  $53-57^\circ\text{C}/45$  mmHg, Rdt. 45%) est ensuite fractionné par distillation sur colonne à bande tournante.  $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{-n-C}_3\text{H}_7$  *E*, Eb.  $54^\circ\text{C}/50$  mmHg;  $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{-n-C}_3\text{H}_7$  *Z*, Eb.  $58^\circ\text{C}/50$  mmHg.

*Alcools II et X.* L'alcool II est obtenu selon réf. 7 à partir de l'acétylure de sodium et d'épichlorhydrine du glycérol, au sein de  $\text{NH}_3$  liquide (Rdt. 35%) et ses caractéristiques physiques sont décrites dans réf. 8 et 9:  $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$  *E*, Eb.  $68^\circ\text{C}/15$  mmHg.

L'alcool X est préparé en mélange avec l'alcool II (*X/II* = 30/70) par action de l'acétylure de lithium [6] sur l'épichlorhydrine du glycérol, au sein de  $\text{NH}_3$  liquide, Rdt. 42%.

Les deux alcools isomères sont séparés par distillation sur colonne à bande tournante,  $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$  *Z*, Eb.  $64^\circ\text{C}/15$  mmHg.

*Alcools III et XI.* L'isomérisation en milieu sulfurique selon réf. 10 de l'alcool  $\text{HC}\equiv\text{CCHOHCH}=\text{CHCH}_3$  (Eb.  $64^\circ\text{C}/18$  mmHg) nous a conduit (Rdt. 85%) au mélange des alcools III et XI (*III/XI* 77/23). Ces alcools ont été obtenus purs par

distillation fractionnée sur colonne à bande tournante,  $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCHOHCH}_3$ , *E*, Eb. 73–74°C/18 mmHg;  $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCHOHCH}_3$ , *Z*, Eb. 66–67°C/18 mmHg.

*Alcool IV*. Produit commercial utilisé après distillation:  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{OH}$ , *E*, Eb. 78°C/13 mmHg.

*Amines V, VI, VII*. La préparation de ces amines est réalisée selon réf. 8, 9 et 11. Rdt. 65–85%.  $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$ , *E*, Eb. 55°C/15 mmHg;  $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , *E*, Eb. 64°C/15 mmHg;  $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , *E*, Eb. 74°C/11 mmHg.

*Amines XII et XIII*. Ces amines ont été préparées à partir de l'alcool X par transformation en bromure selon réf. 11, Rdt. 70–75%, puis en amine selon réf. 8, Rdt. 35–40%.  $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$ , *Z*, Eb. 52°C/15 mmHg;  $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , *Z*, Eb. 62°C/15 mmHg.

*Ether-oxyde VIII*. Sa préparation est effectuée selon réf. 8, Rdt. 60%.  $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ , *E*, Eb. 70°C/13 mmHg.

### *Mode opératoire général pour la réaction entre le di-t-butylzinc et un ényne conjugué*

Nous employons le même mode opératoire que celui utilisé dans réf. 1, avec différents temps de chauffage des réactifs à reflux du solvant (éther, éther/toluène, THF).

A 0.21 mol de di-t-butyl zinc, on ajoute goutte à goutte, en environ 10 min, 0.07 mol d'ényne tout en laissant évoluer la température du milieu réactionnel. On note en général une élévation de température de l'ordre de 5–6°C. Après la fin de l'addition, le milieu réactionnel est chauffé à 65°C pendant 48 h. Après refroidissement, le milieu est traité par une solution saturée glacée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , la phase organique est décantée, les sels résiduels sont dissous par 100 cm<sup>3</sup> d'une solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 20%, la phase aqueuse est extraite par 6 × 50 cm<sup>3</sup> d'éther, les phases étherées sont séchées sur  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et filtrées. Les produits d'addition sont isolés par distillation fractionnée et les isomères sont séparés par chromatographie préparative en phase gazeuse.

*Remarque*: Dans le cas des amines, les produits sont isolés et purifiés après chlorhydratation des phases étherées.

### *Produits obtenus*

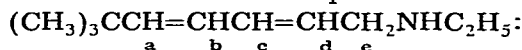
#### *(A) Etude de la structure par spectrographie RMN*

Les spectres de RMN\* ont été enregistrés à 100 MHz sur un appareil XL 100 Varian. Tous ces spectres présentent au niveau des protons éthyléniques une structure complexe, toutefois une analyse au premier ordre permet de caractériser les isomères et de déterminer de bonnes valeurs des différentes constantes de couplage des protons éthyléniques. Nous observons dans tous les cas: *trans*- et *cis*-( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>CH=CHCH=,  $\delta(\text{CH}_3)_3\text{C}$  1.00 et 1.15 ppm, respectivement, ce qui, dans un mélange, permet de déterminer au moins les proportions B + D/A + C.

Nous donnons à titre d'exemple, les valeurs des constantes de couplage déter-

\* Nous remercions vivement Mme le Professeur M.L. Martin, Université de Nantes, pour l'aide apportée dans la réalisation et l'interprétation des spectres.

minées dans le cas des quatre isomères obtenus avec l'amine secondaire V:



Isomères	Constantes $J$ (Hz)							
	a-b	a-c	a-d	b-c	b-d	c-e	c-d	d-e
<i>ZE</i>	11.8	0.9	0.6	11.6	0.6	1.2	14.9	6.6
<i>EZ</i>	14.8	0.8	0.5	10.6	0.6	1.2	10.5	6.7
<i>ZZ</i>	11.4	—	—	10.8	0.8	1.6	10.8	7.0
<i>EE</i>	15.3	—	—	9.3	0.7	0.9	14.8	5.6

(B) Description des caractéristiques physiques des produits obtenus:

(1) *A partir du carbure I.* Le produit d'addition obtenu (Rdt. 65%) renferme trois sinon quatre des isomères attendus; ces isomères sont inséparables par CPG préparative, mais il a été possible de déterminer par RMN les proportions  $A + C/B + D = 75/25$ . Eb. 76–81°C/10 mmHg. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3020f\*, 1645tf, 1620tf, 985m, 730f (CH=CH). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm): 0.92 (t, 3 H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 1.00 et 1.15 (2 s, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ); 1.20–1.60 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ); 1.90–2.30 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$ ); 5.05–6.75 (m, 4 H, CH=).

(2) *A partir du carbure IX.* Le produit d'addition (Rdt. 70%) correspond ici encore à trois ou quatre isomères dans les proportions  $A + C/B + D = 50/50$ . Les caractéristiques physiques sont les mêmes que ci-dessus.

(3) *A partir de l'alcool II.* Nous obtenons avec des rendements de 60 à 70% le mélange (Eb. 98–102°C/12 mmHg) des deux isomères *ZE* et *EZ*.

$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$  *ZE*. Eb. 102°C/11 mmHg;  $n_D^{20}$  1.4875. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3300F (OH); 3020f, 1655tf, 1605tf, 985F, 730m (CH=CH *E* et *Z*). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm): 1.18 (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ); 4.10 (d, 2 H,  $\text{CH}_2$ ); 4.45 (s, 1 H, OH); 5.15–6.98 (m, 4 H, CH=,  $J_Z$  12.0 Hz,  $J_E$  14.8 Hz). Analyse trouvée: C, 77.15; H, 11.45.  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$  calc.: C, 77.09; H, 11.50%.

$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$  *EZ*. Eb. 98°C/12 mmHg;  $n_D^{20}$  1.4822. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3320F (OH); 3030f, 1660tf, 1610tf, 980F, 720m (CH=CH *E* et *Z*). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm): 1.02 (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ); 2.98 (s, 1 H, OH); 4.18 (d, 2 H,  $\text{CH}_2$ ); 5.15–6.45 (m, 4 H, CH=,  $J_E$  14.5 Hz,  $J_Z$  10.7 Hz). Analyse trouvée: C, 77.12; H, 11.47.  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$  calc.: C, 77.09; H, 11.50%.

$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$  *EE* [12]. Eb. 103°C/12 mmHg;  $n_D^{20}$  1.4834. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3310F (OH); 3020f, 1665tf, 980F (CH=CH *E*). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm): 1.00 (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ); 3.90 (s, 1 H, OH); 4.00 (d, 2 H,  $\text{CH}_2$ ); 5.35–6.40 (m, 4 H, CH=,  $J_E$  15.5 Hz,  $J_Z$  15.0 Hz). Analyse trouvée: C, 77.10; H, 11.55.  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$  calc.: C, 77.09; H, 11.50%.

(4) *A partir de l'alcool X.* Nous obtenons, avec un faible rendement, vraisemblablement dû à la cyclisation en produit furannique de la majorité de l'alcool de départ [6], le mélange des deux alcools isomères *ZE* et *ZZ* (Eb. 98–100°C/12 mmHg).

Isomère *ZE*, déjà décrit ci-dessus.

\* Intensité des bandes IR: F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible.



Isomère *ZZ*. IR (cm<sup>-1</sup>): 3320 F (OH), 3030f, 1630tf, 1610tf, 720m (CH=CH *Z*). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ, ppm): 1.15 (s, 9 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C); 3.20 (s, 1 H, OH); 4.15 (d, 2 H, CH<sub>2</sub>); 5.15–6.80 (m, 4 H, CH=CH, *J<sub>Z</sub>* 12 Hz et *J<sub>Z</sub>* 11 Hz). Analyse trouvée: C, 77.16; H, 11.58. C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O calc.: C, 77.09; H, 11.50%.

(5) *A partir de l'alcool III*. Nous obtenons avec des rendements de 70 à 75% le mélange des trois isomères *ZE*, *EZ* et *ZZ* (Eb. 102–106°C/15 mmHg).

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH=CHCH=CHCHOHCH<sub>3</sub> *ZE*. Eb. 105°C/16 mmHg; *n<sub>D</sub><sup>20</sup>* 1.4810. IR (cm<sup>-1</sup>): 3320F large (OH), 3020f, 1645tf, 1605tf, 990F, 740m (CH=CH *E* et *Z*). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ, ppm): 1.15 (s, 9 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C); 1.20 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>–CH), 2.70 (s, 1 H, OH); 4.25 (quintuplet, 1 H, CH); 5.12–6.90 (m, 4 H, CH=CH, *J<sub>Z</sub>* 12.0 Hz, *J<sub>E</sub>* 15.1 Hz). Analyse trouvée: C, 77.85; H, 11.75. C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O calc.: C, 77.87; H, 11.76%.

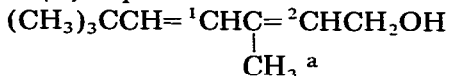
(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH=CHCH=CHCHOHCH<sub>3</sub> *EZ*. Eb. 106°C/16 mmHg; *n<sub>D</sub><sup>20</sup>* 1.4819. IR (cm<sup>-1</sup>): 3320F large (OH); 3020f, 1650tf, 1620tf, 980F, 740m (CH=CH *E* et *Z*). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ, ppm): 1.02 (s, 9 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C); 1.18 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>–CH), 2.18 (s, 1 H, OH); 4.65 (quintuplet, 1 H, CH); 5.05–6.45 (m, 4 H, CH=CH, *J<sub>E</sub>* 15.0 Hz, *J<sub>Z</sub>* 10.4 Hz). Analyse trouvée: C, 77.90; H, 11.71. C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O calc.: C, 77.87; H, 11.76%.

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH=CHCH=CHCHOHCH<sub>3</sub> *ZZ*. Eb. 102°C/14 mmHg; *n<sub>D</sub><sup>20</sup>* 1.4839. IR (cm<sup>-1</sup>): 3340F large (OH); 3020f, 1640tf, 730F (CH=CH *Z*). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ, ppm): 1.12 (s, 9 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C); 1.18 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>–CH); 3.10 (s, 1 H, OH); 4.70 (quintuplet, 1 H, CH); 5.15–6.80 (m, 4 H, CH=CH *J<sub>Z</sub>* 11.9 Hz, *J<sub>Z</sub>* 10.2 Hz). Analyse trouvée: C, 77.95; H, 11.69. C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O calc.: C, 77.87; H, 11.76%.

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH=C=CHCH=CHCH<sub>3</sub> (*Z* + *E*). Eb. 50–54°C/12 mmHg. IR (cm<sup>-1</sup>): 3010f, 1640tf, 1610tf, 960F, 740m (CH=CH *E* et *Z*); 1940F, 870m (CH=C=CH). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ, ppm): 1.05 (s, 9 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C); 1.72 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>–C=); 5.05–6.10 (m, 4 H, CH=). Analyse trouvée: C, 88.20; H, 11.75. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> calc.: C, 88.18; H, 11.83%.

(6) *A partir de l'alcool XI*. Nous obtenons avec un rendement moyen (30%) le mélange des deux isomères *ZE* et *ZZ* (Eb. 103–105°C/15 mmHg), déjà décrits dans le cas précédent.

(7) *A partir de l'alcool IV*. Nous obtenons avec un bon rendement le produit:



pour lequel les trois isomères *ZE*, *ZZ* et *EE* ont été séparés à partir du mélange (Eb. 95–103°C/10 mmHg).

La stéréochimie au niveau de la double liaison 1 a été établie en RMN par la mesure des constantes de couplage; celle au niveau de la double liaison 2, par la comparaison entre les valeurs expérimentales du déplacement chimique du proton H<sup>a</sup> et les valeurs théoriques calculées à l'aide des incréments de Pascal: δ = 5.28 + Σ<sub>i</sub>Z<sub>i</sub> (Z<sub>i</sub>: contribution apportée par les différents substituants au déplacement chimique d'un proton éthylénique).

Isomère *ZE*: δ(H<sup>a</sup>) = 5.28 + 0.67 – 0.04 – 0.29 = 5.62 ppm

Isomère *ZZ*: δ(H<sup>a</sup>) = 5.28 + 0.67 – 0.26 – 0.21 = 5.48 ppm

Isomère *EZ*: δ(H<sup>a</sup>) = 5.28 + 0.67 – 0.26 – 0.21 = 5.48 ppm

Isomère *EE*: δ(H<sup>a</sup>) = 5.28 + 0.67 – 0.04 – 0.29 = 5.62 ppm.

Le proton H<sup>a</sup> est donc plus déblindé lorsque la double liaison 2 possède une stéréochimie *E*.

$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{OH}$  *ZE*. Eb.  $99^\circ\text{C}/12$  mmHg;  $n_D^{20}$  1.4698. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3340F large (OH); 3020f, 1660tf, 1630tf, 740m (CH=CH *Z* et *E*). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm): 1.10 (s, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ); 1.65 (d, 3 H,  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$ ); 3.30 (s, 1 H, OH); 4.10 (d, 2 H,  $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$ ); 5.05–5.72 (m, 3 H, CH=,  $J_Z$  12.6 Hz,  $\delta(\text{H}^a)$  5.44 ppm). Analyse trouvée: C, 77.80; H, 11.80.  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  calc.: C, 77.87; H, 11.76%.

$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{OH}$  *ZZ*.  $n_D^{20}$  1.4682. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3340F large (OH); 3020f, 1670tf, 1630tf, 745m (CH=C *Z*). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm): 1.15 (s, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ); 1.80 (d, 3 H,  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$ ); 2.00 (s, 1 H, OH); 4.02 (d, 2 H,  $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$ ); 5.18–5.82 (m, 3 H, CH=,  $J_Z$  12.4 Hz,  $\delta(\text{H}^a)$  5.29). Analyse trouvée: C, 77.75; H, 11.70.  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  calc.: C, 77.87; H, 11.76%.

$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{OH}$  *EE*.  $n_D^{20}$  1.4860. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3340F large (OH); 3030f, 1670tf, 1625tf, 965F (CH=C *E*). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm): 1.02 (s, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ); 1.80 (d, 3 H,  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$ ); 3.25 (s, 1 H, OH); 4.15 (d, 2 H,  $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$ ); 5.15–6.60 (m, 3 H, CH=,  $J_E$  15.8 Hz,  $\delta(\text{H}^a)$  5.44). Analyse trouvée: C, 77.83; H, 11.75.  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  calc.: C, 77.87; H, 11.76%.

(8) *A partir de l'amine V*. Nous obtenons avec un rendement moyen (35%) le mélange (Eb.  $89-100^\circ\text{C}/10$  mmHg) des 4 isomères *ZE*, *EZ*, *ZZ* et *EE*.

$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$  *ZE*. Eb.  $104^\circ\text{C}/14$  mmHg;  $n_D^{20}$  1.4735. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3300 large (NH); 3020f, 1650tf, 1600tf, 985F, 730m (CH=CH *E* et *Z*). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm): 0.82–1.12 (m, 4 H,  $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); 1.18 (s, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ); 2.60 (q, 2 H, N- $\text{CH}_2$ ); 3.20 (d, 2 H,  $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$ ); 5.10–6.85 (m, 4 H, CH=,  $J_Z$  11.8 Hz,  $J_E$  14.9 Hz). Analyse trouvée: C, 78.86; H, 12.70; N, 8.40.  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}$  calc.: C, 78.96; H, 12.65; N, 8.38%.

$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$  *EZ*.  $n_D^{20}$  1.4790. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3300 large (NH); 3025f, 1655tf, 1610tf, 980F, 720m (CH=CH *E* et *Z*). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm): 1.05 (t, 3 H,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2$ ); 1.00 (s, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ); 1.90 (s, 1 H, NH); 2.60 (q, 2 H, N- $\text{CH}_2$ ); 3.20 (d, 2 H,  $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$ ); 5.10–6.50 (m, 4 H, CH=CH,  $J_E$  14.8 Hz,  $J_Z$  10.5 Hz). Analyse trouvée: C, 78.85; H, 12.71; N, 8.45.  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}$  calc.: C, 78.96; H, 12.65; N, 8.38%.

$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$  *ZZ*.  $n_D^{20}$  1.4813. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3300 large (NH); 3020f, 1640tf, 720F, (CH=CH *Z*). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm): 1.05 (t, 3 H,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2$ ); 1.20 (s, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ); 1.65 (s, 1 H, NH); 2.65 (q, 2 H,  $\text{CH}_2-\text{N}$ ); 3.25 (d, 2 H,  $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$ ); 5.20–6.70 (m, 4 H, CH=,  $J_Z$  11.4 Hz,  $J_Z$  10.8 Hz). Analyse trouvée: C, 79.02; H, 12.60; N, 8.33.  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}$  calc.: C, 78.96; H, 12.65; N, 8.38%.

$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$  *EE*.  $n_D^{20}$  1.4782. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3300 large (NH); 3020f, 1660tf, 980F (CH=CH *E*). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm): 0.75–1.30 (m, 4 H,  $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); 0.98 (s, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ); 2.65 (q, 2 H, N- $\text{CH}_2$ ); 3.18 (d, 2 H,  $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$ ); 5.40–6.35 (m, 4 H, CH=,  $J_E$  15.3 Hz,  $J_E$  14.8 Hz). Analyse trouvée: C, 79.00; H, 12.68; N, 8.31.  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}$  calc.: C, 78.96; H, 12.65; N, 8.38%.

(9) *A partir de l'amine XII*. Par suite de la cyclisation quasi totale de la matière première en dérivé pyrrolique, nous obtenons avec un très faible rendement, le mélange des isomères décrits ci-dessus.

(10) *A partir de l'amine VI*. Nous obtenons avec un rendement de 40% le mélange (Eb.  $99-110^\circ\text{C}/10$  mmHg) des 4 isomères *ZE*, *EZ*, *ZZ*, *EE*.

$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  *ZE*. Eb.  $110^\circ\text{C}/14$  mmHg;  $n_D^{20}$  1.4711. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3020f, 1650tf, 1600tf, 985F, 730m (CH=CH *E* et *Z*). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,

$\delta$ , ppm): 0.95 (t, 6 H,  $\text{CH}_3\text{—CH}_2$ ); 1.12 (s, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ); 2.45 (q, 4 H,  $\text{CH}_2\text{—N}$ ); 3.10 (d, 2 H,  $\text{CH}_2\text{—C=}$ ); 5.10–6.85 (m, 4 H,  $\text{CH=CH}$ ,  $J_Z$  11.8 Hz,  $J_E$  14.8 Hz). Analyse trouvée: C, 79.85; H, 12.86; N, 7.21;  $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}$  calc.: C, 79.93; H, 12.90; N, 7.17%.

$(\text{CH}_3)_3\text{CCH=CHCH=CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  *EZ*.  $n_D^{20}$  1.4721. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3020f, 1650tf, 1610tf, 980F, 720m ( $\text{CH=CH}$  *E* et *Z*). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm): 0.98 (t, 6 H,  $\text{CH}_3\text{—CH}_2$ ); 1.00 (s, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ); 2.45 (q, 4 H,  $\text{CH}_2\text{—N}$ ); 3.10 (d, 2 H,  $\text{CH}_2\text{—C=}$ ); 5.02–6.40 (m, 4 H,  $\text{CH=CH}$ ,  $J_E$  15.0 Hz,  $J_Z$  10.8 Hz). Analyse trouvée: C, 79.90; H, 12.84; N, 7.13.  $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}$  calc.: C, 79.93; H, 12.90; N, 7.17%.

$(\text{CH}_3)_3\text{CCH=CHCH=CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  *ZZ*.  $n_D^{20}$  1.4779. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3020f, 1630tf, 710m ( $\text{CH=CH}$  *Z*). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm): 0.97 (t, 6 H,  $\text{CH}_3\text{—CH}_2$ ); 1.15 (s, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ); 2.40 (q, 4 H,  $\text{CH}_2\text{—N}$ ); 3.08 (d, 2 H,  $\text{CH}_2\text{—C=}$ ); 5.12–6.15 (m, 4 H,  $\text{CH=CH}$ ,  $J_Z$  11.8 Hz,  $J_Z$  10.5 Hz). Analyse trouvée: C, 79.83; H, 12.93; N, 7.23.  $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}$  calc.: C, 79.93; H, 12.90; N, 7.17%.

$(\text{CH}_3)_3\text{CCH=CHCH=CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  *EE*.  $n_D^{20}$  1.4713. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3020f, 1660tf, 975F ( $\text{CH=CH}$  *E*). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm): 0.95 (t, 6 H,  $\text{CH}_3\text{—CH}_2$ ); 1.02 (s, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ); 2.42 (q, 4 H,  $\text{CH}_2\text{—N}$ ); 3.10 (d, 2 H,  $\text{CH}_2\text{—C=}$ ); 5.42–6.38 (m, 4 H,  $\text{CH=CH}$ ,  $J_E$  15.1 Hz,  $J_E$  15.0 Hz). Analyse trouvée: C, 79.99; H, 12.85; N, 7.11.  $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}$  calc.: C, 79.93; H, 12.90; N, 7.17%.

(11) *A partir de l'amine XIII*. Nous obtenons avec un rendement de 35% le mélange (Eb. 102–112°C/14 mmHg) des quatre isomères *ZE*, *EZ*, *ZZ* et *EE* déjà décrits ci-dessus.

(12) *A partir de l'amine VII*. Nous obtenons avec un rendement de 50% le mélange (Eb. 95–102°C/10 mmHg) des quatre isomères *ZE*, *EZ*, *ZZ* et *EE*, mais une séparation satisfaisante de ces quatre isomères par CPG préparative n'a pas pu être réalisée. Cependant, compte tenu de l'obtention de l'isomère *ZE* pur au sein de l'éther et des remarques faites sur les spectres RMN des composés étudiés, particulièrement dans le cas des isomères *ZE*, *ZZ* et *EE* dérivant de l'alcool IV, nous avons pu attribuer sans ambiguïté la structure de chaque isomère et déterminer leurs pourcentages respectifs dans le mélange.

$(\text{CH}_3)_3\text{CCH=CHC}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  *ZE*. Eb. 101°C/13 mmHg;  $n_D^{20}$  1.4610. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3020f, 1650tf, 1620tf, 740m ( $\text{CH=C}$  *Z* et *E*). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm): 0.92 (t, 6 H,  $\text{CH}_3\text{—CH}_2$ ); 1.10 (s, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ); 1.75 (d, 3 H,  $\text{CH}_3\text{—C=}$ ); 2.40 (q, 4 H,  $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ ); 2.95 (d, 2 H,  $\text{CH}_2\text{—C=}$ ); 5.00–5.80 (m, 3 H,  $\text{CH=}$ ,  $J_Z$  12.2 Hz). Analyse trouvée: C, 80.25; H, 12.95; N, 6.74.  $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}$  calc.: C, 80.31; H, 13.00; N, 6.69%.

(13) *A partir de l'éther-oxyde VIII*. Nous obtenons avec un rendement de 35% le carbure  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH=CHCH=CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$  sous forme du mélange (Eb. 80–86°C/11 mmHg) de plusieurs isomères (2 ou 3). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3020f, 1660tf, 1625tf, 990F, 725m ( $\text{CH=CH}$  *E* et *Z*). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm): 0.90 (s, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C—CH}_3$ ); 1.00 et 1.15 (2 s, 9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C—C=}$ ); 1.80–2.15 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ); 5.05–6.60 (m, 4 H,  $\text{CH=}$ ). Analyse trouvée: C, 86.53; H, 13.38.  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}$  calc.: C, 86.59; H, 13.41%.

(14) *A partir de l'ényne 1-cyclo- $\text{C}_6\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CH}$* . Les deux isomères *Z* et *E* ont été obtenus à partir du mélange *Z/E* 65/35 (Eb. 80–85°C/12 mmHg).

$(\text{CH}_3)_3\text{CCH=CH-1-cyclo-C}_6\text{H}_9$  *Z*. Eb. 83°C/14 mmHg;  $n_D^{20}$  1.4698. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3020m, 730 F ( $\text{CH=CH}$  *Z*); 1660f, 860m ( $\text{CH=C}$  cycle). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , ppm):

1.07 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>); 1.30–1.70 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>); 1.70–2.15 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>-C=); 5.00–5.75 (m, 3 H, CH=,  $J_Z$  12.2 Hz). Analyse trouvée: C, 87.70; H, 12.31. C<sub>12</sub>H<sub>20</sub> calc.: C, 87.73; H, 12.27%.

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH=CH-1-cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>, *E*. Eb. 85°C/12 mmHg;  $n_D^{20}$  1.4628. IR (cm<sup>-1</sup>): 3020m, 1620tf, 965f (CH=CH *E*); 1650f, 850m (CH=C cycle). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ, ppm): 1.00 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>); 1.45–1.80 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>); 1.85–2.25 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>-C=); 5.20–6.05 (m, 3 H, CH=,  $J_E$  16.0 Hz). Analyse trouvée: C, 87.78; H, 12.21. C<sub>12</sub>H<sub>20</sub> calc.: C, 87.73; H, 12.27%.

## Bibliographie

- 1 J. Auger, G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, **133** (1977) 285.
- 2 G. Courtois et L. Miginiac, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, **285** (1977) 207.
- 3 M.H. Abraham, *J. Chem. Soc.*, (1960) 4130.
- 4 J. Boersma et J.G. Noltes, *J. Organometal. Chem.*, **9** (1967) 1.
- 5 J. Boersma et J.G. Noltes, *Organozinc Coordination Chemistry, International Lead Zinc Research Organisation Inc.*, 1968, p. 96.
- 6 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971.
- 7 L.J. Haynes, I. Heilbron, E.R.H. Jones et F. Sondheimer, *J. Chem., Soc.*, (1947) 1584.
- 8 B. Mauzé, G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, **72** (1974) 309.
- 9 G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, **117** (1976) 201.
- 10 M. Santelli et M. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 2331.
- 11 H.B. Henbest, E.R.H. Jones et I.M.S. Walls, *J. Chem. Soc.*, (1950) 3646.
- 12 G. Courtois et L. Miginiac, résultats inédits.