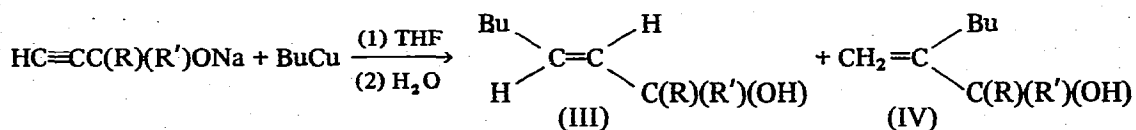


La nature du métal influe très peu sur la proportion I/II, par contre l'influence du solvant est prépondérante: s'il présente une meilleure solvation spécifique de M et un meilleur pouvoir dissociant, l'effet donneur de l'alcoolate doit être renforcé, favorisant II.

La régiosélectivité observée croît dans l'ordre prévu, mais le rendement global diminue: un solvant trop polaire inhibe la réaction¹.

Comparaison des alcools primaires, secondaires et tertiaires

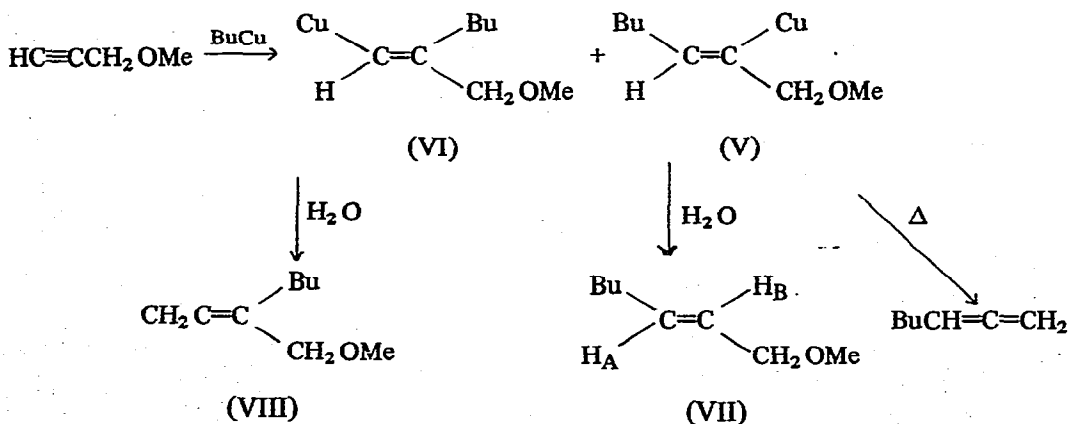


R	R'	Rdt. (%) III + IV	III (%)	IV (%)
H	H	74	24	76
H	Me	56	32	68
Me	Me	46	78	22

La variation de sélectivité est très sensible pour un alcoolate tertiaire dont l'encombrement peut expliquer la formation favorable de III.

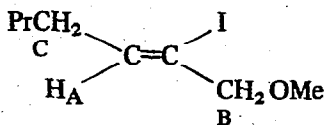
Éthers propargyliques

L'action de l'organocuvrique engendre un allène non souillé d'alcyne (65%) lorsque la réaction est effectuée à -40° et suivie de réchauffement. Cette réaction représente un nouvel accès aux allènes; ceux-ci ne peuvent être préparés qu'à haute température ($100-110^\circ$) par action des organomagnésiens sur les éthers propargyliques substitués $\text{RC}\equiv\text{CCH}_2\text{OR}'^2$.

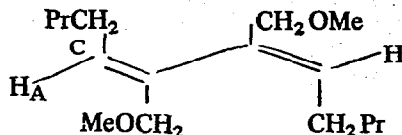


La formation intermédiaire de V, éther oxyde vinylique α -métallé, est prouvée lorsqu'on opère à -60° : V et VI engendrent alors par hydrolyse les éthers allyliques (65%) respectivement VII et VIII (VII/VIII 95/5); d'autre part le mélange V + VI peut être

iodolysé à -60° , une simple distillation permet d'isoler IX (54%) exempt de l'isomère minoritaire issu de VI.

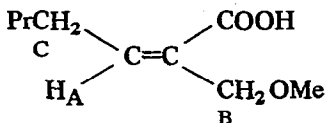


(IX)

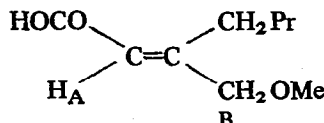


(X)

L'oxydation à -10° du même mélange conduit de même à X pur (38%). La carbonatation³ engendre un mélange d'acides (45%) XI/XII 93/7.



(XI)



(XII)

RMN (100 MHz, CCl_4) VII: J_{AB} 15 Hz, VIII: $\text{CH}_2 = 2m$ à 4.84 et 4.92 ppm (ref. TMS); IX et X: J_{AC} 7 Hz, J_{AB} 1 Hz; XI: H_A , t, δ 6.30 ppm, J_{AC} 8 Hz; XII: H_A , t, δ 5.83 ppm, $J_{AB} \approx 1$ Hz.

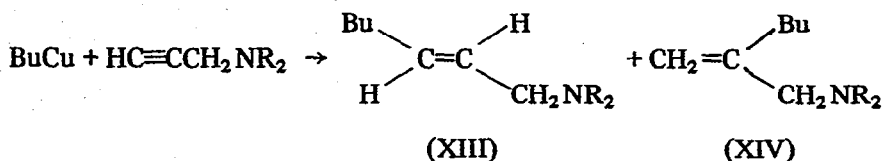
Divers schémas ont été proposés pour expliquer la formation d'allènes lors de l'attaque d'un halogénure ou acétate propargylique par un organomagnésien⁴, ou un dialkylcuprate de lithium⁵. Nous prouvons ici l'existence d'un mécanisme par addition, élimination. L'addition est de type *syn*, la stéréochimie de l'élimination d'alcoolate cuivreux est en cours d'étude, à partir d'un éther optiquement actif: elle est vraisemblablement *anti*. Si l'on admet la stabilisation (relative) de V par intervention des doublets de l'oxygène sur le cuivre, favorisant la disposition *syn* des groupes Cu et OR on explique que l'addition de $3P(\text{OEt})_3$ à V engendre l'allène dès -70° (et non -40°) par suite d'un échange de ligande favorisant la disposition relative *anti* de ces deux groupes.

Acétate de propargyle, bromure de propargyle

A -40° , l'addition de deux équivalents d'heptylcuivre sur l'acétate de propargyle engendre le decadiène-1,2 (78%) non souillé d'alcyne, les rendements sont comparables si l'on part d'un acétate d'alcool propargylique primaire, secondaire ou tertiaire, alors que les magnésiens ne conduisent à l'allène que dans ce dernier cas⁴. Une proportion de tétradécane importante est ici formée simultanément. Un seul équivalent d'heptylcuivre engendre le même allène à partir du bromure de propargyle (70%) mais il est légèrement ($\approx 5\%$) souillé d'alcyne. Dans ces deux cas nous n'avons pu mettre en évidence un vinylcuivre α -bromé ou α -acétoxyté, et l'éventualité de plusieurs mécanismes compétitifs est vraisemblable.

Amines propargyliques

L'addition des organocuvireux procède avec une régiosélectivité très variable selon la nature de l'amine:



R	Rdt. global (%)	XIII (%)	XIV (%)
H	22	30	70
Me	77	82	18
Et	65	60	40

Les effets électroniques et stériques rendent mal compte des pourcentages issus de l'amine diméthylée.

En conclusion. Les organocuvireux issus de magnésiens réagissent sur les acétates ou bromures de propargyle par un mécanisme encore imprécis, par contre, ils s'additionnent sur les éthers propargyliques pour engendrer un vinylcuivre α -alcoxylé qui peut évoluer en allène par réchauffement mais peut être capté à basse température par l'eau, l'iode ou l'anhydride carbonique. Les propargylates alcalins subissent cette addition, le HMPT la rend fortement sélective. Les amines propargyliques au contraire présentent peu de régiosélectivité.

REMERCIEMENTS

Nous remercions la DGRST et le CNRS pour leur aide financière.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.F. Normant et M. Bourgain, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 2583.
- 2 G.M. Mkryan, Sh.L. Mndzhoyan et S.M. Gasparyan, *Arm. Khim. Zh.*, 19 (1966) 37; *Chem. Abstr.*, 65 (1966) 2112; G.M. Mkryan, S.M. Gasparyan, E.A. Avetisyan et Sh.L. Mndzhoyan, *Arm. Khim. Zh.*, 21 (1968) 124; *Chem. Abstr.*, 69 (1968) 66803.
- 3 J.F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit et J. Villieras, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) C53.
- 4 M.L. Roumestant et J. Gore, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 598 et réf. citées.
- 5 P. Rona et P. Crabbe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3289.