

*Journal of Organometallic Chemistry*, 135 (1977) 151—159  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## L'ADDITION DES ORGANOMAGNESIENS ALIPHATIQUES SATURES SUR LES TRIPLES LIAISONS DISUBSTITUEES NON CONJUGUEES

### IV \*. INFLUENCE D'UN GROUPEMENT FONCTIONNEL THIOETHER EN $\alpha$ DE LA TRIPLE LIAISON. ACTION CATALYTIQUE DU CUIVRE

G. BOUET, R. MORNET et L. GOUIN

*Laboratoire de Chimie Organique, Institut de Recherches Scientifiques et Techniques, Faculté des Sciences, 49045 Angers Cédex (France)*

(Reçu le 31 janvier 1977)

#### Summary

The addition reaction of ethylmagnesium bromide to the triple bond of the compounds of general formula  $\text{EtSCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Y}$  (where Y is the basic group OH, OR,  $\text{NR}_2$ , or SEt) is very weakly activated by the thioether group. Catalysis by magnesium impurities may be involved.

With 1-ethylthio-4-dialkylamino-2-butyne ( $\text{Y} = \text{NR}_2$ ), (*E*) trisubstituted ethylenic compounds are selectively obtained. The reaction more readily occurs after the addition of cuprous chloride to the Grignard solution, and then its stereoselectivity may be reversed.

#### Résumé

La fonction thioéther exerce un très faible pouvoir activant dans la réaction d'addition du bromure d'éthylmagnésium sur la triple liaison des composés de formule générale  $\text{EtSCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Y}$ , où Y est un groupement basique (OH, OR,  $\text{NR}_2$ , SEt). On peut supposer que les impuretés métalliques du magnésium catalysent la réaction.

A partir des éthylthio-1 dialkylamino-4 butynes-2 ( $\text{Y} = \text{NR}_2$ ), on obtient préférentiellement des éthyléniques trisubstitués de configuration (*E*). La réaction est très nettement favorisée si on ajoute du chlorure cuivreux à la solution magnésienne. La stéréosélectivité de la réaction peut être alors inversée.

#### Introduction

Les organomagnésiens, en particulier les organomagnésiens aliphatiques saturés, s'additionnent relativement facilement sur la triple liaison de butynes-2 substitués en position 1 et 4 par des groupements fonctionnels basiques tels que les groupements éther-oxyde, amine tertiaire ou alcool [1—3]. L'activation de

\* Pour partie III voir la réf. 3.

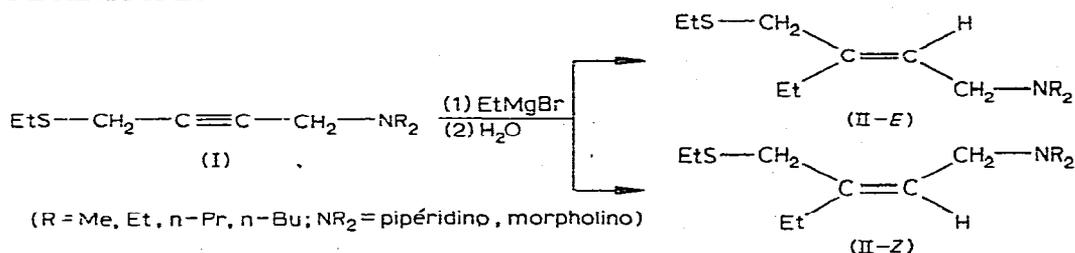
l'addition des organomagnésiens sur les triples liaisons par une ou deux fonctions basiques portées par les carbones voisins, met en jeu vraisemblablement la complexation de ces organomagnésiens avec cette ou ces fonctions [4,5,3]. La fonction thioéther présentant un pouvoir complexant très faible vis-à-vis des organomagnésiens [6], il nous a semblé intéressant de comparer le rôle activant éventuel de cette fonction thioéther dans cette réaction, à celui des autres fonctions citées ci-dessus.

Nous nous sommes limités aux réactions du bromure d'éthylmagnésium avec des éthylthio-1 butynes-2 fonctionnels de formule générale  $\text{EtSCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{NR}_2, \text{OR}, \text{OH}, \text{SEt}$ ), que nous décrirons tout d'abord. Nous étudierons dans une deuxième partie, l'influence catalytique du cuivre sur la réactivité de cet organomagnésien vis-à-vis des éthylthio-1 dialkylamino-4 butynes-2 ( $\text{Y} = \text{NR}_2$ ).

**Addition du bromure d'éthylmagnésium sur la triple liaison des composés de formule générale  $\text{EtSCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Y}$**

*Ethylthio-1 dialkylamino-4 butynes-2:  $\text{EtSCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NR}_2$  (I)*

Les éthylthio-1 dialkylamino-4 butynes-2 (I) réagissent avec le bromure d'éthylmagnésium, à  $80^\circ\text{C}$ , dans l'éther-oxyde de butyle. On isole généralement, après hydrolyse, les composés éthyléniques isomères II, avec prédominance de l'isomère II-E:



Les produits d'addition II sont isolés avec de faibles rendements, conséquence de dégradations observées à la distillation ou dans le milieu réactionnel. Les meilleurs rendements sont obtenus:

- en accélérant la réaction par l'emploi d'un grand excès d'organomagnésien (conditions A, Tableau 1) (rendements, Tableau 2);
- en arrêtant la réaction au bout de dix heures, avant la consommation totale (~90%) des acétyléniques I.

La formation d'amines alléniques, observée lors des réactions des organomagnésiens aliphatiques saturés sur les alcoxy-1 dialkylamino-4 butynes-2 [1], analogues oxygénés des composés I, n'a été mise en évidence que dans une réaction, celle de l'éthylthio-1 morpholino-4 butyne-2 (If):

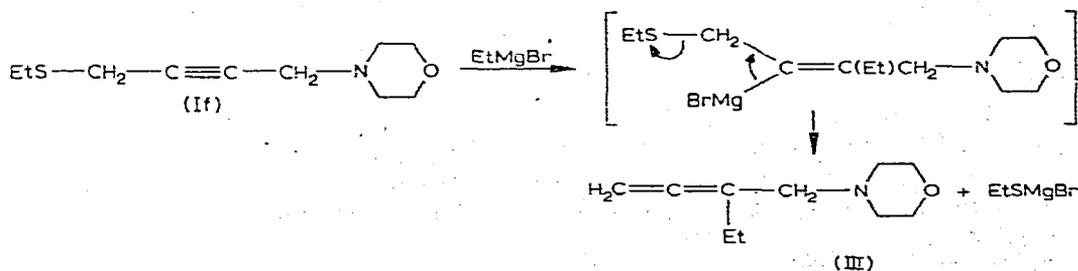


TABLEAU 1

CONDITIONS REACTIONNELLES:  $\text{EtMgBr} + \text{EtSCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Y}$  (solvant  $\text{Bu}_2\text{O}$ )

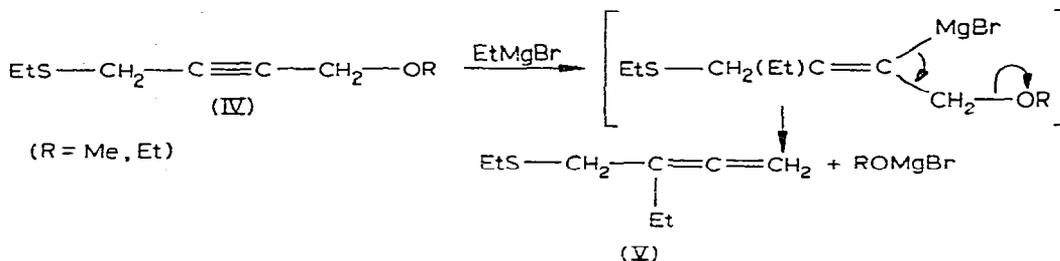
Conditions	Rapport EtMgBr/acét.	Temp. (°C)	Durée réaction (h)	Catalyse Cu	Isomère (II) prépondérant <sup>a</sup>
A	4/1	80	10 <sup>b</sup>		(II-E)
B	4/1	80	9-10	+	(II-E)
C	4/1	60	10	+	(II-Z)
D	2/1	80	6-7	+	(II-Z)

<sup>a</sup> Obtenu avec  $\text{Y} = \text{NR}_2$ ; proportion >80% en général (estimée par CPV). <sup>b</sup> Réaction réalisée à environ 90%.

Le bromure d'éthylmagnésium utilisé dans ces réactions a été préparé à partir de magnésium commercial (pureté ~99.8%). Des essais de réactions du bromure d'éthylmagnésium préparé à partir de magnésium de haute pureté (qualité "nucléaire"), avec l'éthylthio-1 diméthylamino-4 butyne-2 (Ia), ne nous ont pas conduit aux produits d'addition IIa attendus, mais seulement à des produits de dégradation.

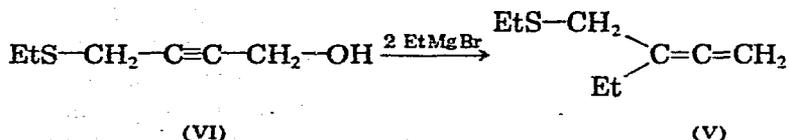
*Ethylthio-1 alcoxy-4 butynes-2: EtSCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>OR (IV)*

Les éthylthio-1 alcoxy-4 butynes-2 (IV) conduisent, en présence de bromure d'éthylmagnésium, en une vingtaine d'heures (conditions A, Tableau 1), à l'éthylthio-1 éthyl-2 butadiène-2,3 (V), seul produit caractérisé, avec un rendement de l'ordre de 30%.



*Ethylthio-4 butyne-2 ol-1: EtSCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>OH (VI)*

En présence de bromure d'éthylmagnésium (conditions A, Tableau 1), l'éthylthio-4 butyne-2 ol-1 est totalement consommé en 15 heures. On isole avec un rendement de 12%, l'éthylthio-1 éthyl-2 butadiène-2,3 (V):



*Bis-(éthylthio)-1,4 butyne-2: EtSCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>SEt (VII)*

Le bromure d'éthylmagnésium ne réagit pas, dans les conditions habituelles avec le bis-(éthylthio)-1,4 butyne-2 (VII). Au bout de 20 heures de contact, à 80°C, après hydrolyse, seul le produit de départ VII est isolé (60%).

TABLEAU 2

RENDEMENTS EN PRODUITS D'ADDITION II:

$$\begin{array}{c}
 \text{EtS-CH}_2 \quad \text{H} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{C}=\text{C} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{Et} \quad \text{CH}_2\text{-NR}_2 \\
 \text{(II-E)}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \text{EtS-CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{-NR} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{C}=\text{C} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{Et} \quad \text{H} \\
 \text{(II-Z)}
 \end{array}$$

No.	NR <sub>2</sub>	Cond. A (%)	Cond. B (%)	Cond. C (%)	Cond. D (%)
IIa	NMe <sub>2</sub>	16	20	32	30
IIb	NEt <sub>2</sub>	13	22	26	36
IIc	N(n-Pr) <sub>2</sub>	3	17	20	36
IId	N(n-Bu) <sub>2</sub>	4	12	39	34
IIe		3	17	52	35
IIf		3		61	48

### Discussion

Malgré les faibles rendements des produits de réaction, le domaine de réactivité des éthylthio-1 butynes-2 de formule générale EtSCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>Y (Y = NR<sub>2</sub>, OR, OH, SEt), vis-à-vis du bromure d'éthylmagnésium, a pu être approximativement délimité. En comparant la réactivité de ces composés avec cet organomagnésien, à celles des acétyléniques mono ou bi-fonctionnels précédemment étudiés [1-3], nous pouvons faire les remarques suivantes:

(a) Les composés de formule générale R<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>Y (Y = OR [1], NR<sub>2</sub> [2], OH [3], SEt), réagissent beaucoup plus facilement que les thioéthers correspondants, de formule générale EtSCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>Y. La fonction thioéther possède donc un pouvoir activant nettement plus faible que celui d'une amine tertiaire, la moins activante des fonctions basiques précédemment étudiées dans de tels systèmes.

(b) Les éthylthio-1 dialkylamino-4 butynes-2 (I) réagissent à température sensiblement plus basse (80°C) que ne le font les monoamines tertiaires α-acétyléniques (100-110°C) [3]. On met donc ainsi en évidence un certain pouvoir activant attribuable à la fonction thioéther.

Cependant, contrairement aux résultats observés avec d'autres acétyléniques [1-3], la réaction d'addition sur les éthylthio-1 dialkylamino-4 butynes-2 (I) n'est pas stéréospécifique, et elle ne semble plus avoir lieu dans les conditions habituelles, lorsque le magnésium utilisé pour la genèse du bromure d'éthylmagnésium est très pur. L'amélioration sensible de la réactivité de la triple liaison vis-à-vis du bromure d'éthylmagnésium, en passant des amines tertiaires α-acétyléniques [3] aux éthylthio-1 dialkylamino-4 butynes-2 (I), semblerait donc plutôt attribuable à une catalyse par les impuretés métalliques du magnésium, résultant d'une interaction avec la fonction thioéther. On peut remarquer à ce sujet que, contrairement aux fonctions oxygénées ou azotées, la fonction thioéther se comporte comme une base molle, plus facilement complexable avec les acides mous comme par exemple les métaux de transition [7].

### Catalyse par le cuivre de la réaction du bromure d'éthylmagnésium avec les éthylthio-1 dialkylamino-4 butynes-2 (I)

La réactivité des organomagnésiens est généralement modifiée par addition de cations d'éléments de transition [8]. Ainsi, la réaction d'addition d'organomagnésiens usuels sur la triple liaison des alcools  $\alpha$ -acétyléniques, observable vers 80° C [3], a lieu à température ambiante en opérant en présence d'iodure cuivreux [9]. L'entité catalytique formée à partir d'un organomagnésien et d'un halogénure cuivreux, à température ambiante, est mal définie. On peut supposer qu'il s'agit de cuivre métallique, issu de la décomposition de l'organocuivreux intermédiaire [10].

Les réactions du bromure d'éthylmagnésium avec les éthylthio-1 dialkylamino-4 butynes-2 (I) en présence de cuivre, sont effectuées dans 4 conditions différentes (B, C, D, Tableau 1; et à reflux dans l'éther-oxyde d'éthyle). Le catalyseur est obtenu par addition de chlorure cuivreux (5% par rapport à l'acétylénique) à la solution de bromure d'éthylmagnésium, aussitôt après la fin de sa préparation, à température ambiante. Les rendements en produits d'addition II sont consignés dans le Tableau 2.

— Conditions B: la réaction est totale en 9—10 heures; les rendements en produits II sont sensiblement meilleurs qu'en l'absence de catalyseur (conditions A), les quantités relatives des deux isomères géométriques étant peu modifiées.

— Conditions C: la réaction est aussi rapide (totale en 10 heures) qu'à 80° C (conditions B); l'abaissement de température permet d'obtenir de meilleurs rendements en produits d'addition II, mais l'isomère II-Z est alors obtenu majoritairement.

— Conditions D: la réaction est plus rapide (totale en 6—7 heures) et les rendements en produits II meilleurs qu'avec un plus grand excès d'organomagnésien (conditions B). L'isomère II-Z est encore isolé en plus grande proportion.

— A reflux, dans l'éther-oxyde d'éthyle (rapport magnésien/acétylénique = 4/1), la réaction a lieu très lentement (temps de demi-réaction >24 heures), et elle n'est pas conduite jusqu'à son terme. On observe également la formation préférentielle de l'isomère géométrique II-Z.

Il apparaît donc clairement que le cuivre catalyse la réaction d'addition du bromure d'éthylmagnésium sur la triple liaison des éthylthio-1 dialkylamino-4 butynes-2 (I), l'orientant vers la formation préférentielle de l'organomagnésien vinylique qui conduit à l'isomère II-Z. Cependant, à 80° C, en présence d'une grande quantité d'organomagnésien (conditions B), le rôle catalytique du cuivre semble atténué, et on se rapproche des résultats observés en l'absence de catalyseur. On admettra dans ce cas une désactivation du catalyseur au cours de la réaction. En effet, les produits isolés après hydrolyse, au bout d'une heure de réaction dans les conditions B, contiennent toujours des quantités plus importantes d'isomères II-Z que d'isomères II-E, contrairement à ce qui est observé en fin de réaction. D'autre part, l'évolution de la composition des organomagnésiens vinyliques conduisant par hydrolyse aux produits II-E et II-Z, au cours de la réaction, ne résulte pas de leur isomérisation: le chauffage à 80° C, pendant 20 heures, du milieu réactionnel préparé dans les conditions C, à partir de l'éthylthio-1 diméthylamino-4 butyne-2 (Ia) (isomère II-Z attendu prépondérant), ne modifie pas de façon appréciable la composition du mélange des isomères ob-

tenus. Ce résultat est d'ailleurs en accord avec les observations concernant la bonne stabilité configurationnelle des organomagnésiens vinyliques [11].

## Conclusions

Un groupement fonctionnel thioéther porté par un carbone en  $\alpha$  d'une triple liaison n'exerce, vis-à-vis de la réaction d'addition du bromure d'éthylmagnésium sur l'insaturation, quel qu'en soit son mode d'intervention, qu'un pouvoir activant très faible par rapport à celui d'autres fonctions basiques, éther-oxyde [1], amine tertiaire [2] ou alcool [3]. La basicité vis-à-vis des organomagnésiens, du groupement activant, constitue donc dans de telles réactions, un facteur essentiel de l'activation.

D'autre part, l'absence de réaction entre les éthylthio-1 dialkylamino-4 butynes-2 (I) et le bromure d'éthylmagnésium, lorsque celui-ci est préparé à partir de magnésium de haute pureté, suggère que les impuretés du magnésium seraient impliquées dans la réaction lorsqu'elle a lieu. La catalyse par le cuivre n'apporte pas d'éléments susceptibles de préciser le mode d'intervention éventuelle de ces impuretés métalliques. En effet, même si on constate que le cuivre additionnel a tendance à favoriser la formation du produit d'addition II-Z, la comparaison des résultats de la réaction non-catalysée et de celle catalysée par le cuivre, montre que celui-ci n'a pas d'influence sensible dans les conditions réactionnelles utilisées.

## Partie expérimentale

### Spectres et analyses

Conditions identiques à celles décrites précédemment [1]. Tous les composés pour lesquels le mot "Analyse" est indiqué, suivi d'une formule moléculaire explicite, ont fourni des résultats analytiques correspondant à la formule à 0.3% près au plus. Les mélanges de produits d'addition II ont toujours donné des résultats analytiques mauvais, même lorsque par ailleurs l'absence de produits étrangers a été établie (CPV, RMN). Ces mauvais résultats, qui ne sont pas indiqués, sont attribués à l'instabilité relative des éthyléniques II.

### Synthèse des matières premières

*Ethylthio-1 dialkylamino-4 butynes-2: EtSCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub> (I).* Préparés par réaction de Mannich à partir de l'éthylthio-1 propyne-2, selon la méthode mise au point dans notre laboratoire [12]. Les rendements et caractéristiques de ces produits figurent dans le Tableau 3.

L'éthylthio-1 propyne-2 est lui-même préparé par condensation de l'éthanthiolate de sodium avec le bromure de propargyle [13].

*Bis-(éthylthio)-1,4 butyne-2: EtSCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>SEt (VII).* Préparé selon Brandsma [14].

*Ethylthio-4 butyne-2 ol-1: EtSCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>OH (VI).* Obtenu par condensation de l'éthanthiolate de sodium sur le chloro-4 butyne-2 ol-1, composé connu [15].

Mode opératoire identique à celui décrit pour la préparation de l'éthylthio-1 propyne-2 [13], sauf pour l'isolement des produits.

TABLEAU 3



(I)

No.	NR <sub>2</sub>	Rdt. (%)	Eb. (°C/mmHg)	n <sub>D</sub> (T)	Analyse F.B.
Ia	NMe <sub>2</sub>	84	100/8	1.4960(20)	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> NS
Ib	NEt <sub>2</sub>	86	116—117/9	1.4919(20)	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> NS
Ic	N(n-Pr) <sub>2</sub>	83	135—136/9	1.4852(21)	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NS
Id	N(n-Bu) <sub>2</sub>	87	156/9	1.4830(21)	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> NS
Ie		75	152—153/11	1.5183(21)	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> NS
If		71	166/15	1.5210(22)	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> ONS
Ig	N(i-Pr) <sub>2</sub>	75	137/12	1.4909(21)	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NS

A la fin de la réaction (à partir de 0.5 mol de chloro-4 butyne-2 ol-1), NaCl est est filtré sur entonnoir Buchner, et l'éthanol évaporé. Après addition de 200 ml d'eau glacée et de 1 ml de HCl concentré, on extrait par 3 × 100 ml d'éther. Les couches d'extraction sont lavées avec une solution saturée de NaHCO<sub>3</sub>, puis à l'eau. Après séchage sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, le solvant est évaporé et le résidu distillé sous pression réduite. VI: Eb. 131° C/116 mmHg. Rdt. 80%; n<sub>D</sub><sup>21</sup> 1.5249; Analyse C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>OS.

*Ethylthio-1 éthoxy-4 butyne-2: EtSCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>OEt (IV) (R = Et).* L'éthylthio-1 éthoxy-4 butyne-2 (IV) (R = Et) est préparé selon [16].

*Ethylthio-1 méthoxy-4 butyne-2 (IV) (R = Me): EtSCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>OMe.* Préparé par action de l'éthanthiolate de sodium sur le chloro-1 méthoxy-4 butyne-2. Mode opératoire identique à celui de la préparation de l'éthylthio-1 propyne-2 [13]. IV (R = Me): Eb. 103° C/19 mmHg. Rdt. 90%; n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1.4927; Analyse C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>OS.

*Chloro-1 méthoxy-4 butyne-2: ClCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>OMe.* A 1 mol de méthoxy-4 butyne-2 ol-1 (préparé selon [17]) et 30 ml de pyridine, refroidis dans un mélange glace-sel, on ajoute en agitant 0.41 mol de PCl<sub>3</sub> goutte à goutte, en 2 h. On laisse réchauffer à température ambiante, puis on chauffe à 50° C pendant 1 h. Après refroidissement dans la glace, on verse dans l'eau glacée. Les produits organiques sont extraits à l'éther. Après les traitements habituels, le chloro-1 méthoxy-4 butyne-2 est obtenu par distillation sous pression réduite. Eb. 55—56° C/10 mmHg. Rdt. 75%; n<sub>D</sub><sup>21</sup> 1.4645; Analyse C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>ClO.

*Action du bromure d'éthylmagnésium sur les composés de formule générale EtSCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>Y*

*Préparation des solutions de bromure d'éthylmagnésium.* Se reporter à [1], ainsi que pour l'analyse du magnésium de qualité "nucléaire". Le magnésium utilisé est le magnésium en tournures PROLABO (pureté 99.8%). La concentration en magnésien est voisine de 1 M.

*Phase réactionnelle.* Pour les réactions en solution dans Bu<sub>2</sub>O, on suit le mode opératoire décrit précédemment [1] en respectant les conditions précisées dans le Tableau 1. Pour les réactions qui le mettent en jeu, CuCl est ajouté à la solu-

tion magnésienne juste avant le début de l'addition de l'acétylénique I (rapport CuCl/acétylénique: 5%). Produit commercial, le CuCl utilisé est broyé et séché à l'étuve à 120°C pendant 24 h, puis conservé dans un dessiccateur.

L'avancement des réactions est suivi par CPV.

*Produits de réaction: — Ethylthio-1 dialkylamino-4 éthyl-2 butènes-2 (II).*

Ces produits sont obtenus à partir des éthylthio-1 dialkylamino-4 butynes-2 (I) et isolés du milieu réactionnel selon la méthode déjà décrite [1]. La distillation est effectuée sous la pression la plus basse possible, afin de limiter la formation de goudrons.

Les produits II constituent la fraction principale du distillat. L'analyse par CPV de cette fraction montre qu'ils sont souvent souillés par les acétyléniques de départ I. Les deux isomères II-E et II-Z n'ayant pu être séparés par distillation ou CPV préparative, seuls les points d'ébullition de leur mélange sont donnés (Tableau 4). Les compositions précises de ces mélanges ne sont pas déterminées (Tableau 1), les temps de rétention en CPV des deux isomères étant trop voisins pour envisager un dosage en l'absence d'échantillons étalons. Le Tableau 4 décrit en outre certaines caractéristiques RMN des deux isomères. La méthode d'attribution des configurations de la double liaison est décrite plus loin.

Dans les produits de la réaction du seul produit If, on détecte dans les têtes de distillation, la présence d'une amine allénique III (rdt. 10%). Celle-ci est caractérisée par RMN et CPV par comparaison avec un échantillon authentique [1].

Et

— *Ethylthio-1 éthyl-2 butadiène-2,3: EtSCH<sub>2</sub>C=C=CH<sub>2</sub>.* Produit obtenu à partir des éthylthio-1 alcoxy-4 butynes-2 (IV) ou de l'éthylthio-4 butyne-2 ol-1 (VI). L'isolement est effectué de manière classique. V: Eb. 66°C/14 mmHg;  $n_D^{23}$  1.4953; Analyse C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>S. Rdt. à partir de IV (R = Me ou Et) 30%; à partir de VI, 12%.

TABLEAU 4

POINTS D'ÉBULLITION ET SPECTRES RMN DES PRODUITS D'ADDITION II-E<sup>a</sup> ET II-Z

No.	NR <sub>2</sub>	Eb. (°C/mmHg)	δ (H <sub>A</sub> ) (ppm)		δ (H <sub>B</sub> ) (ppm)		δ (H <sub>C</sub> ) (ppm)	
			II-E	II-Z	II-E	II-Z	II-E	II-Z
IIa	NMe <sub>2</sub>	124—125/27	3.06	3.15	2.83	2.82	5.23	5.32
IIb	NEt <sub>2</sub>	128—129/10	3.05	3.13	2.96	2.86	5.24	5.25
IIc	N(n-Pr) <sub>2</sub>	96—97/0.06	3.05	3.10	2.95	3.00	5.23	5.33
II d	N(n-Bu) <sub>2</sub>	135—136/1.5	3.05	3.15	2.96	3.00	5.23	5.30
IIe		108—109/0.06	3.06	3.15	2.90	2.88	5.23	5.30
II f		120—121/0.09	3.08	3.15	2.93	2.90	5.23	5.26

<sup>a</sup> Isomère de temps de rétention le plus long en CPV.

### *Attribution des configurations des éthyléniques II*

Dans de mêmes conditions réactionnelles, quel que soit l'acétylénique I de départ, les mélanges d'isomères II obtenus, présentent des chromatogrammes comparables quant à l'intensité relative des signaux qui apparaissent successivement. On remarque d'autre part, que les spectres RMN des deux isomères II présentent des différences reproductibles dans la série (Tableau 4): l'isomère de temps de rétention le plus long en CPV présente le déplacement chimique le plus faible pour son proton éthylénique, ainsi que pour les protons du groupe  $\text{SCH}_2\text{C}=\text{}$ . On peut donc admettre que dans des conditions réactionnelles données, on obtient toujours le même isomère II prépondérant dans le mélange, quel que soit l'acétylénique I de départ.

Nous avons attribué la structure des isomères IIa-E et IIa-Z, premiers termes des deux séries d'isomères, par l'étude en RMN de l'action du complexe paramagnétique  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  sur chacun d'eux [18], après purification partielle par CPV préparative. On en déduit que l'isomère de temps de rétention le plus long en CPV est toujours l'isomère II-E.

### References

- 1 R. Mornet et L. Gouin, *J. Organometal. Chem.*, 86 (1975) 57.
- 2 R. Mornet et L. Gouin, *J. Organometal. Chem.*, 86 (1975) 297.
- 3 R. Mornet et L. Gouin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, sous presse.
- 4 H.G. Richey et F.W. von Rein, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P32; H.G. Richey, F.W. von Rein et A.S. Heyn, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 2183.
- 5 J.J. Eisch et J.H. Merkley, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P27.
- 6 J. Ducom, *J. Organometal. Chem.*, 59 (1973) 83.
- 7 R.G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533; J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3871.
- 8 M.S. Kharasch et O. Reinmuth, *Grignard Reactions of non-metallic Substances*, Prentice Hall Inc., New-York, 1954.
- 9 B. Jousseau et J.G. Duboudin, *J. Organometal. Chem.*, 91 (1975) C1.
- 10 K. Wada, M. Tamura et J. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 6656, et réf. citées.
- 11 H. Normant et P. Maitte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1956) 1439; G.J. Martin et M.L. Martin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 1636; B. Mechin et N. Naulet, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 229.
- 12 R. Mornet et L. Gouin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 206.
- 13 G. Pourcelot et P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 3016.
- 14 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971, p. 181.
- 15 A.W. Johnson, *J. Chem. Soc.*, (1946) 1015.
- 16 J.H. van Boom, L. Brandsma et J.F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 85 (1966) 580.
- 17 P. Perriot et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3239.
- 18 R. Mornet, L. Gouin et G. Bouet, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 279 (1974) 229.