

Journal of Organometallic Chemistry, 131 (1977) 321–329
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE COMPARATIVE DU COMPORTEMENT D'ORGANOMETALLIQUES ALLYLIQUES ET D'ORGANOLITHIENS SATURÉS VIS À VIS DE CARBURES: $RCH=CHC\equiv CR'$ ET $RC\equiv CC\equiv CR'$ (R = ALCOYLE, R' = H, ALCOYLE)

BERNARD MAUZÉ

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

(Reçu le 8 novembre 1976)

Summary

Reactive organometallic compounds such as allyl-zinc, -magnesium and -lithium and saturated lithium compounds are shown to readily undergo addition reactions with conjugated enynes and conjugated diynes: $RCH=CHC\equiv CH$ and $RC\equiv CC\equiv CH$; this reaction is regioselective and leads to conjugated dienes, conjugated enynes or allenes.

The reactivity is reduced with conjugated enynes: $RCH=CHC\equiv CR'$, but organo-magnesium and -lithium compounds lead to allenes. The reaction does not take place with conjugated diynes: $RC\equiv CC\equiv CR'$, under normal conditions.

Résumé

Les organométalliques allyliques et lithiens saturés agissent aisément sur les énynes et diyne conjugués à fonction acétylénique vraie; la réaction est régio-sélective selon la nature du métal M de l'organométallique utilisé et permet d'obtenir de manière univoque des diènes conjugués, des ényne conjugués et des allènes.

Avec les ényne et diyne conjugués à fonction acétylénique substituée, la réaction d'addition est nettement plus difficile; dans les conditions expérimentales usuelles, seuls les ényne réagissent avec les magnésiens et les lithiens pour conduire à des allènes.

Introduction

Il a été montré ces dernières années que les organométalliques allyliques (M = Zn, Mg, Li) et les organolithiens saturés peuvent donner, dans des conditions expérimentales usuelles, une réaction d'addition sur les composés éthyléniques, acétyléniques et alléniques [1,2 et références incluses].

De même, ces organométalliques sont susceptibles de s'additionner aux énynes conjugués, simples et α -fonctionnels [2-5].

Dans ce travail, nous nous sommes proposé d'examiner, dans des conditions expérimentales comparables, le comportement d'organométalliques:

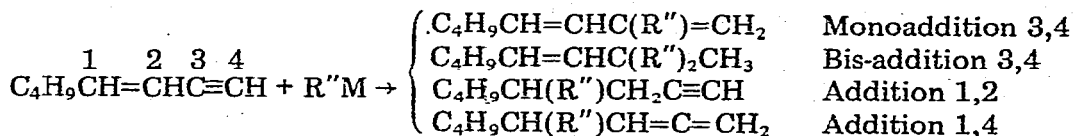
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{M}$ (Zn, Mg, Li), $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{M}$ (Zn, Mg, Li) et $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ vis à vis des quatre carbures:

$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CHC}\equiv\text{CH}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CHC}\equiv\text{CCH}_3$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH}$ et $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}_3$.

(1) Action des organométalliques sur le carbure $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CHC}\equiv\text{CH}$

Les résultats obtenus avec l'octène-3 yne-1 sont rassemblés dans le Tableau 1. L'examen de ces résultats permet de faire les remarques suivantes:

(a) La réaction est généralement aisée et peut conduire aux quatre composés suivants:



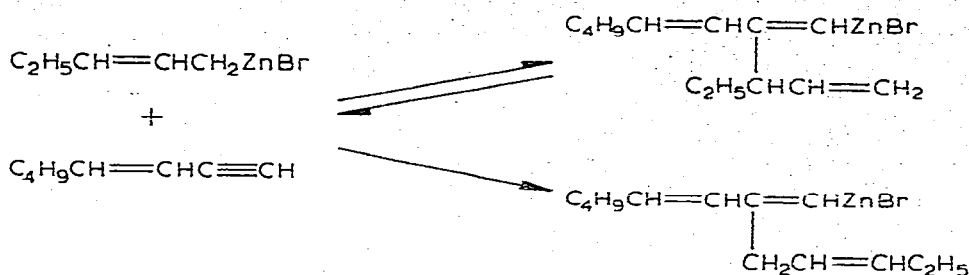
(b) La régiosélectivité de la réaction dépend essentiellement de la nature du métal de l'organométallique; en effet un zincique s'additionne uniquement en 3,4 (monoaddition et bis-addition), un lithien en 1,2 et un magnésien à la fois en 1,2 et en 1,4. Pour un métal donné, la nature de R'' ne semble pas intervenir (cas des lithiens); il en est de même pour la nature du solvant (éther-oxyde ou hydrocarbure) dans le cas de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$.

(c) L'ényne correspond en fait à un mélange Z/E : 55/45 et la séparation des isomères peut être facilement réalisée par distillation avec une colonne à bande tournante. Afin de mettre en évidence un comportement éventuellement diffé-

TABLEAU 1
ACTION DES ORGANOMETALLIQUES SUR L'OCTENE-3 YNE-1

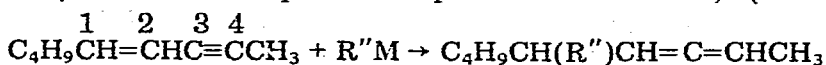
$\text{R}''\text{M}$	Solvant	Conditions après add. à 20°C	Mono-addition 3,4	Bis-addition 3,4	Addition 1,2	Addition 1,4
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{ZnBr}$	THF	6 h	43% Z/E : 40/60	12%	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgBr}$	éther	24 h	—	—	30%	10%
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Li}$	THF	15 h	—	—	40%	—
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$	pentane	24 h	—	—	40%	—
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$	éther	24 h	—	—	35%	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{ZnBr}$		6 h	55% $(Z + E)$	—	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{MgBr}$		24 h	—	—	32%	8%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Li}$		15 h	—	—	33%	—

ou du temps de chauffage du milieu réactionnel à reflux du solvant:



(2) Action des organométalliques sur $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CHC}\equiv\text{CCH}_3$

Dans ce cas, la réaction est plus difficile que précédemment et lorsqu'elle a lieu, on obtient uniquement le produit d'addition 1,4 (Tableau 3):



Ces résultats permettent de faire les remarques suivantes:

(a) Le bromure d'allylzinc n'agit pas, même par chauffage pendant 24 h à reflux du THF. Ceci confirme à nouveau que les carbures acétyléniques substitués ne donnent pas de réaction d'addition avec les zinciques allyliques [6,8].

(b) Lorsque l'addition a lieu (cas des magnésiens et des lithiens), on obtient donc uniquement le produit de structure allénique, ce qui présente un intérêt certain en synthèse organique. Ce phénomène a déjà été remarqué et mis à profit [9-14] lors de l'action de $\text{R}''\text{Li}$ ou $\text{R}''\text{CaI}$ sur les carbures préparés par alcoylation du vinylacétylène ($\text{R}' = \text{alcoyle, phényle}$):

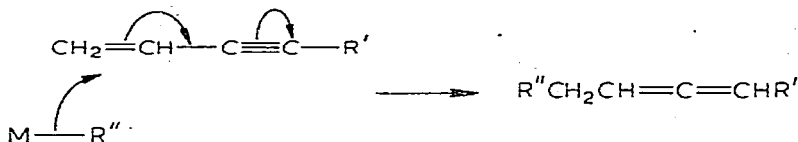


TABLEAU 3

ACTION DES ORGANOMÉTALLIQUES SUR $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CHC}\equiv\text{CCH}_3$

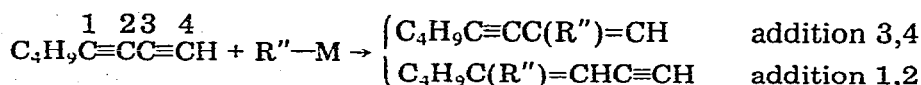
R''M	Conditions après addition à 20°C	Monoaddition 1,4 Rdt. (%)	Observations
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{ZnBr}$	24 h à 20°C 24 h à 65°C	0 0	90% ényne récupéré 80% ényne
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgBr}$	24 h à 20°C 24 h à 35°C	0 10	90% ényne 80% ényne
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Li}$	15 h à 20°C	60	—
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$, pentane	20 h à 20°C 6 h à 35°C	0 5	80% ényne 60% ényne + résidus
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$, éther	20 h à 29°C	0	60% ényne ^a isomérisé
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Li}$	15 h à 20°C	56 ^b	—

^a $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}\equiv\text{CH}$. ^b Structure R uniquement.

(c) Dans les conditions expérimentales utilisées ici, le butyllithium s'additionne difficilement au sein du pentane et n'agit pas au sein de l'éther. Remarquons dans ce dernier cas le rôle isomérisant de cet organométallique, puisqu'on obtient alors une quantité importante de $C_5H_{11}CH=CHC\equiv CH$ (Eb. $50^\circ C/12$ mmHg, Lit. [29]).

(3) Action des organométalliques sur $C_4H_9C\equiv CC\equiv CH$

La réaction a lieu aisément et les deux seuls produits isolés au cours de ces additions correspondent à une mono-addition 3,4 et à une mono-addition 1,2 (Tableau 4):



Ces résultats appellent les commentaires suivants:

(a) Les zinciques s'additionnent aisément sur la triple liaison terminale, comme ils le font sur un carbure acétylénique vrai $RC\equiv CH$ [6,8].

En série α -éthylénique substituée, la réaction a toujours lieu avec transposition allylique totale au niveau de l'organométallique, même lorsqu'on opère par chauffage à reflux du solvant, ce qui semble indiquer que la réaction n'est pas réversible dans ce cas.

(b) Lorsque la réaction a lieu avec un magnésien ou un lithien, on n'obtient que l'addition sur la liaison acétylénique la plus substituée.

(c) Le butyllithium présente une très nette différence de comportement au sein de l'hexane et au sein de l'éther. Ces résultats sont analogues à ceux observés par Chwang et West [15]:

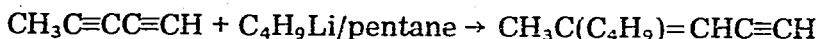


TABLEAU 4

ACTION DES ORGANOMETALLIQUES SUR $C_4H_9C\equiv CC\equiv CH$

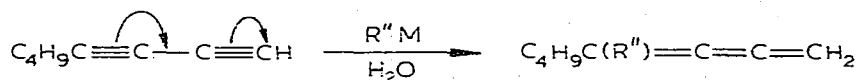
$R''M$	Conditions après add. à $20^\circ C$	Monoaddition 3,4 (%)	Monoaddition 1,2	Observations
$CH_2=CHCH_2ZnBr$	24 h à $20^\circ C$	67	—	—
$CH_2=CHCH_2MgBr$	24 h à $20^\circ C$	—	5	60% diyne
	24 h à $35^\circ C$	—	10	55% diyne
$CH_2=CHCH_2Li$	15 h à $20^\circ C$	—	—	Résidus
C_4H_9Li , hexane 20	20 h à $20^\circ C$	—	45	—
C_4H_9Li , éther	20 h à $20^\circ C$	—	—	Résidus
$C_2H_5CH=CHCH_2ZnBr$	24 h à $20^\circ C$	60 ^a	—	—
	15 h à $65^\circ C$	55 ^a	—	—
$C_2H_5CH=CHCH_2MgBr$	24 h à $20^\circ C$	—	—	90% diyne
	24 h à $35^\circ C$	—	5 ^a	65% diyne
$C_2H_5CH=CHCH_2Li$	15 h à $20^\circ C$	—	—	Résidus

^a Structure de type R uniquement.

En effet, selon [15], les carbures acétyléniques vrais portant des hydrogènes en α de la triple liaison sont en général facilement polyliithiés par C_4H_9Li au sein d'un solvant "basique"; ceci permet de justifier les résultats observés ici avec les lithiens allyliques au sein du THF et avec le butyllithium au sein de l'éther.

Il semble donc que deux modes d'attaque des organométalliques, très sélectifs selon la nature du métal, puissent s'exercer sur un diyne tel que l'octadiyne-1,3.

Mais alors que le phénomène se manifeste avec l'ényne, nous n'avons jamais observé de produit d'addition résultant de la polarisation 1,4 qui conduirait à un cumulène:



pendant, les cumulènes étant aisément polymérisables, il est difficile dans l'état actuel de nos travaux, d'exclure l'intervention d'un tel phénomène dans l'action des organométalliques sur un diyne $RC \equiv CC \equiv CH$.

(4) Action des organométalliques sur $C_4H_9C \equiv CC \equiv CCH_3$

Même en effectuant plusieurs essais dans chaque cas, dans des conditions expérimentales variées, nous n'avons obtenu aucune réaction d'addition avec le bromure d'allylzinc, le bromure d'allylmagnésium et l'allyllithium, ainsi qu'avec le butyllithium au sein du pentane et le butyllithium au sein de l'éther.

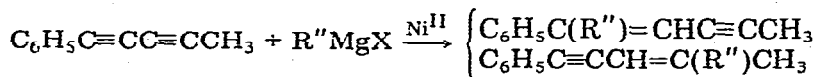
On récupère généralement une quantité importante du diyne, sauf dans le dernier cas où l'on observe une isomérisation partielle du nonadiyne-2,4 en nonadiyne-1,3: $C_4H_9CH_2C \equiv CC \equiv CH$ (Eb. $48^\circ C/3$ mmHg; Litt. [16]).

De tels résultats ne sont pas surprenants, si l'on rappelle ou mentionne les faits suivants:

(a) un zincique allylique n'agit pas sur un carbure acétylénique substitué [6,8].

(b) les composés diacétyléniques substitués ne donnent que très rarement des réactions normales d'addition avec les lithiens [16-18]; on observe parfois la formation d'une faible quantité de produit d'addition sur l'une des triples liaisons conduisant ainsi à un ényne, mais il se fait surtout une réaction de métallation sur l'atome de carbone en α de la triple liaison.

(c) Il a été cependant constaté [19] que les diynes tels que $C_6H_5C \equiv CC \equiv CC_6H_5$ et $C_6H_5C \equiv CC \equiv CCH_3$ étaient susceptibles de donner une réaction d'addition avec les magnésiens en présence de sels de nickel(II):



Conclusion

Les résultats obtenus dans ce travail permettent de dégager les points suivants:

(1) avec les énynes et diynes à fonction acétylénique vraie tels que:

$C_4H_9CH=CHC \equiv CH$ et $C_4H_9C \equiv CC \equiv CH$, les organométalliques allyliques et organolithiens saturés agissent aisément et la réaction est régiosélective selon la nature

du métal M de l'organométallique R''M utilisé. La nature de R'' et la nature du solvant n'interviennent pratiquement pas; (2) avec les énynes et diyne à fonction acétylénique substituée tels que: $C_4H_9CH=CHC\equiv CCH_3$ et $C_4H_9C\equiv CC=CCH_3$, la réaction d'addition est difficile à obtenir, dans les conditions expérimentales usuelles. Avec l'ényne, la dissymétrie du système insaturé conjugué $RC\equiv CCH=CHR'$ permet d'observer une réaction d'addition 1,4 avec le magnésien et surtout avec les lithiens; dans les autres cas envisagés avec l'ényne, et dans tous les cas avec le diyne, l'addition n'a pas lieu et la seule réaction observée ici est l'isomérisation du diyne par les lithiens, au sein de l'éther.

Dans leur ensemble, ces résultats conduisent à d'intéressantes applications en synthèse organique, puisqu'ils permettent d'obtenir de manière univoque des diènes conjugués, des énynes conjugués et des allènes.

Partie expérimentale

Organométalliques

Pour leur préparation, voir la littérature: zinciques allyliques [21]; magnésiens allyliques [22]; lithiens allyliques [23—25]; C_4H_9Li au sein du pentane [26]; C_4H_9Li au sein de l'éther [27].

Carbures. énynes et diyne

$C_4H_9CH=CHC\equiv CH$ Z/E 55/45. Carbure préparé selon [28] à partir de l'éther-oxyde.

$C_4H_9CH_2C\equiv CCH_2OCH_3$. Rdt. 45%; Eb. 61—63° C/53 mmHg; n_D^{20} 1.4660; Lit. [29].

$C_4H_9CH=CHC\equiv CCH_3$ Z/E 55/45. Carbure préparé selon [28] par alcoylation du carbure précédent. Rdt. 80%; Eb 76—80° C/40 mmHg; n_D^{20} 1.4640; d_4^{20} 0.785; Lit. [29].

$C_4H_9C\equiv CC\equiv CH$. Carbure préparé selon [28] à partir de $ClCH_2C\equiv CCH_2Cl$ par action de NH_2Na puis C_4H_9Br . Rdt. 57%; Eb. 48° C/20 mmHg; n_D^{20} 1.4757; Lit. [16].

$C_4H_9C\equiv CC\equiv CCH_3$. Carbure préparé selon [28] par alcoylation du carbure précédent. Rdt. 75%; Eb. 80° C/20 mmHg; Lit. [20].

Mode opératoire général pour la réaction entre un ényne ou un diyne et un organométallique.

A 0.4 mole d'organométallique (lorsque R = H pour l'ényne) ou à 0.3 mole d'organométallique (lorsque R = CH_3), préparé dans un appareillage classique pour les réactions de Grignard, on additionne goutte à goutte 0.1 mole du composé $RC\equiv CCH=CHR'$ ou $RC\equiv CC\equiv CR'$ en laissant la température s'élever à volonté. Après la fin de l'addition, le milieu réactionnel est abandonné 24 h à température ambiante. Dans les cas où la réaction s'est avérée incomplète, le rendement a été nettement amélioré en chauffant le milieu réactionnel à reflux du solvant aussitôt la fin de l'addition: en moyenne pendant 15 h pour les réactions réalisées au sein du THF (zinciques et lithiens) et pendant 23 h pour les réactions effectuées au sein de l'éther ou du pentane (magnésiens allyliques, lithien saturé).

Le milieu réactionnel est ensuite traité par une solution glacée de NH_4OH à 20% (cas des zinciques) ou par une solution glacée et saturée de $CINH_4$ (cas des

magnésiens et des lithiens). La phase organique est décantée, la phase aqueuse est extraite par $4 \times 60 \text{ cm}^3$ d'éther. Les phases étherées sont séchées sur K_2CO_3 et filtrées.

Après élimination des solvants par distillation sous pression réduite partielle, les produits sont isolés par distillation; la séparation de mélanges de produits est réalisée, soit par distillation fractionnée, soit par chromatographie préparative en phase gazeuse.

Produits obtenus

Tous les composés décrits ont fourni des résultats analytiques correspondant à la formule à $\pm 0.3\%$. La pureté des produits a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse. Les spectres IR et de RMN de chacun de ces composés ont été effectués et sont en accord avec la structure proposée.

(1) A partir de $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CHC}\equiv\text{CH}$. Les produits obtenus par addition des divers organométalliques sur cet ényne sont décrits dans [3].

(2) A partir de $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CHC}\equiv\text{CCH}_3$.

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{C}_4\text{H}_9$, produit décrit dans [3].

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}[\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}=\text{CH}_2]\text{C}_4\text{H}_9$: Eb. $105-109^\circ\text{C}/17 \text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.4670. Spectre IR (cm^{-1}): 3080, 1637, 996, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1964, 874 ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$). Spectre RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.60–1.10 (m, 6, CH_3); 1.10–1.50 (m, 8, CH_2); 1.50–1.75 (m, 3, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$); 1.75–2.30 (m, 2, $\text{CH}-\text{C}=\text{}$); 4.55–5.90 (m, 5, $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$: Eb. $105^\circ\text{C}/15 \text{ mmHg}$. Spectre IR (cm^{-1}): 1960, 870 ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$). Spectre RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.60–1.05 (m, 6, CH_3); 1.10–1.50 (m, 12, CH_2); 1.50–1.75 (m, 3, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$); 1.75–2.30 (m, 1, $\text{CH}-\text{C}=\text{}$); 4.70–5.15 (m, 2, $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$).

(3) A partir de $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH}$

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{C}\equiv\text{CC}_4\text{H}_9$. Eb. $82^\circ\text{C}/19 \text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.4705; d_4^{20} 0.807. Spectre IR (cm^{-1}): 3084, 1639, 990, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1610, 893 ($\text{CH}_2=\text{conj.}$); 2216 ($\text{C}\equiv\text{C conj.}$). Spectre RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.72–1.15 (m, 3, CH_3); 1.15–1.70 (m, 4, CH_2); 2.00–2.45 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{C}\equiv$); 2.70–2.95 (m, 2, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$); 4.70–5.25 (m, 4, $\text{CH}_2=\text{}$); 5.45–6.15 (m, 1, $\text{CH}=\text{}$).

$\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{C}_4\text{H}_9$. Eb. $75^\circ\text{C}/19 \text{ mmHg}$; n_D^{20} = 1.4759. Spectre IR (cm^{-1}): 3316, 2098 ($\text{HC}\equiv\text{C conj.}$); 3086, 1638, 992, 912 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1620 ($\text{CH}=\text{C conj.}$). Spectre RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.80–1.15 (m, 3, CH_3); 1.15–1.80 (m, 4, CH_2); 1.85–2.60 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{C}\equiv$); 2.70–3.20 (m, 2, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$); 2.82 (d, 1, $\text{HC}\equiv$); 4.80–5.40 (m, 3, $=\text{CH}-\text{C}\equiv$, $=\text{CH}_2$); 5.50–6.20 (m, 1, $\text{CH}=\text{}$).

$\text{CH}_2=\text{C}[\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}=\text{CH}_2]\text{C}\equiv\text{CC}_4\text{H}_9$. Eb. $95^\circ\text{C}/15 \text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.4678; d_4^{20} 0.824. Spectre IR (cm^{-1}): 3082, 1637, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1608, 890 ($\text{CH}_2=\text{conj.}$); 2214 ($\text{C}\equiv\text{C conj.}$). Spectre RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.77–1.10 (m, 6, CH_3); 1.15–1.80 (m, 6, CH_2); 2.00–2.77 (m, 3, $\text{CH}_2-\text{C}\equiv$, CH); 4.75–5.15 (m, 4, $\text{CH}_2=\text{}$); 5.45–6.05 (m, 1, $\text{CH}=\text{}$).

$\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{C}[\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}=\text{CH}_2]\text{C}_4\text{H}_9$. Eb. $92^\circ\text{C}/19 \text{ mmHg}$. Spectre IR (cm^{-1}): 3315, 2100 ($\text{HC}\equiv\text{C conj.}$); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1620 ($\text{CH}=\text{C conj.}$). Spectre RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.80–1.10 (m, 6, CH_3); 1.15–1.80 (m, 6, CH_2); 1.85–2.60 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$); 2.70–3.20 (m, 2, $=\text{C}-\text{CH}-\text{C}=\text{}$, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 4.80–5.35 (m, 3, $=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{CH}_2=\text{}$); 5.50–6.20 (m, 1, $\text{CH}=\text{}$).

$\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$. Eb. $89^\circ\text{C}/19 \text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.4620; d_4^{20} 0.798. Spectre IR

(cm^{-1}): 3318, 2100 ($\text{HC}\equiv\text{C}$ conj.); 1620 ($\text{CH}=\text{conj.}$). Spectre RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.70–1.15 (m, 6, CH_3); 1.15–1.80 (m, 8, CH_2); 1.85–2.55 (m, 4, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$); 2.72 (d, 1, $\text{HC}\equiv$); 5.12–5.30 (m, 1, $\text{HC}=\text{}$).

Bibliographie

- 1 C. Nivert, B. Mauzé et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, **44** (1972) 69.
- 2 G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, **69** (1974) 1–44.
- 3 G. Courtois, B. Mauzé et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, **72** (1974) 309.
- 4 D. Mesnard et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, **117** (1976) 99.
- 5 G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, **117** (1976) 201.
- 6 F. Bernadou, B. Mauzé et L. Miginiac, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, **276** (1973) 1645.
- 7 F. Bernadou et L. Miginiac, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 3083.
- 8 M. Gaudemar, *C.R. Acad. Sci., Paris Ser. C*, **273** (1971) 1669.
- 9 H.G. Viehe, *Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker, New-York, 1969, p. 407 et réf. incluses.
- 10 Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg. Thieme Verlag, Stuttgart 1972, tome V/1d, p. 687 et réf. incluses.
- 11 A.A. Petrov, I.A. Maretina et V.A. Kormer, *Zh. Obshch. Khim.*, **33** (1963) 413, 416 et 419; *Chem. Abstr.*, **59** (1963) 1462.
- 12 L.N. Cherkasov, *Izv. Vyssh. 12* (1969) 1368; *Chem. Abstr.*, **72** (1970) 89913g.
- 13 L.N. Cherkasov, *Zh. Obshch. Khim.*, **39** (1969) 2697; *Chem. Abstr.*, **72** (1970) 90560w.
- 14 L.N. Cherkasov, *Zh. Org. Khim.* **6** (1970) 1758; *Chem. Abstr.*, **73** (1970) 109193y.
- 15 T.L. Chwang et R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 3324.
- 16 M.F. Shostakovskii et A.V. Bogdanova, *The Chemistry of diacetylenes*, Wiley, New-York, 1974, p. 120, 234 et 332.
- 17 F. Böhlmann, *Angew. Chem.*, **69** (1957) 82.
- 18 O.I. Kaptyug, M.D. Stadnichuk et A.A. Petrov, *Zh. Obshch. Khim.*, **40** (1970) 118; *Chem. Abstr.* **72** (1970) 100843g.
- 19 P. Battioni et P. Cadiot, *Actualité Chimique*, **7** (1974) 54 et résultats inédits.
- 20 W.J. Gensler et J. Casella, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80** (1958) 1376.
- 21 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 974.
- 22 W.G. Young, J.F. Lane, A. Loshokoff et S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59** (1937) 2441.
- 23 J.J. Eisch et A.M. Jacobs, *J. Org. Chem.*, **28** (1963) 2145.
- 24 D. Seyferth et M.A. Weiner, *Organic Syntheses*, Wiley, London, **41** (1961) 30.
- 25 Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 4156.
- 26 H. Gilman, F.W. Moore et O. Baine, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63** (1941) 2479.
- 27 A.C. Cope, H.H. Lee et H.E. Petree, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80** (1958) 2849.
- 28 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971.
- 29 Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg. Thieme Verlag, Stuttgart, 1972, Tome V/1d, p. 616.