

ADDITION DES ORGANOZINCIQUES ALLYLIQUES AUX TRIPLES LIAISONS: SYNTHÈSES D'ALCOOLS ET D'ETHERS-OXYDES DIENIQUES

YVES FRANGIN et MARCEL GAUDEMAR

*Laboratoire de Synthèse Organométallique, Université Pierre et Marie Curie, Bâtiment F,
4, Place Jussieu, 75230-Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 27 avril 1977)

Summary

The triple bond of monosubstituted α -acetylenic alcohols and of their ethers or corresponding organomagnesium derivatives, add depending on the conditions, one or two moles of α -ethylenic organozinc and lead to the corresponding α,γ' - or γ,γ' -diethylenic alcohols and ethers.

Résumé

La triple liaison des alcools α -acétyléniques vrais, de leurs éthers-oxydes ou des dérivés organomagnésiens correspondants, peut additionner, suivant les conditions, une ou deux moles d'organozinciques α -éthyléniques. Cette réaction permet d'accéder, de manière univoque, à des alcools et à des éthers-oxydes α,γ' ou γ,γ' -di-éthyléniques.

Introduction

Plusieurs travaux récents ont montré que divers organométalliques étaient susceptibles de s'additionner aux alcools α -acétyléniques et à leurs éthers-oxydes pour conduire aux composés éthyléniques correspondants. Il s'agit, notamment, des réactifs magnésiens [1–5] ou lithiens [6], des cuprates [7,8], et des organozinciques [11–13, 15–18]. De notre côté, nous avons signalé l'addition d'organozinciques α -éthyléniques à la triple liaison de l'alcool propargylique et de ses éthers-oxydes, ainsi qu'à leurs organomagnésiens [9,10,14].

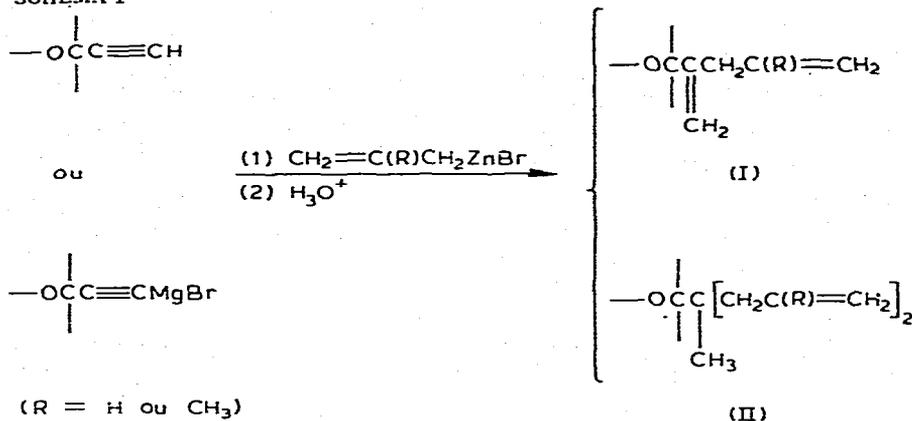
Le présent travail a pour objet l'étude du comportement de divers organozinciques α -éthyléniques vis-à-vis des alcools et des éthers-oxydes dérivés de l'alcool propargylique.

Schémas réactionnels de l'addition des organozinciques α -éthyléniques aux composés propargyliques

Les bromures d'allylzinc et de méthallylzinc, opposés à des alcools et à des éthers-oxydes α -acétyléniques vrais, ou à leurs dérivés organomagnésiens, con-

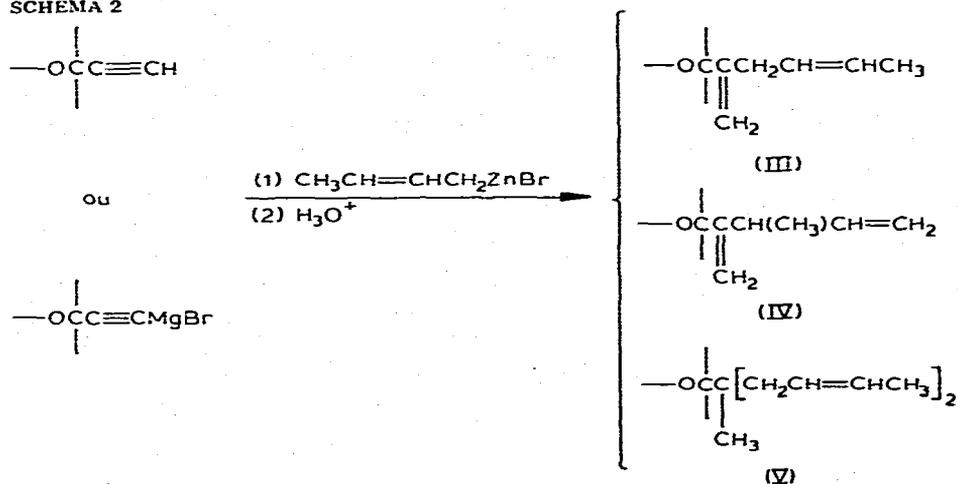
duisent à plusieurs produits d'addition à la triple liaison. En général, nous obtenons les composés I et II (Schéma 1).

SCHEMA 1



Avec les mêmes substrats, le bromure de crotylzinc donne deux produits de monoaddition III et IV, mais un seul composé de bisaddition V (Schéma 2).

SCHEMA 2



Ces additions sont toujours régiospécifiques. L'ensemble des résultats figure aux Tableaux 1 et 2.

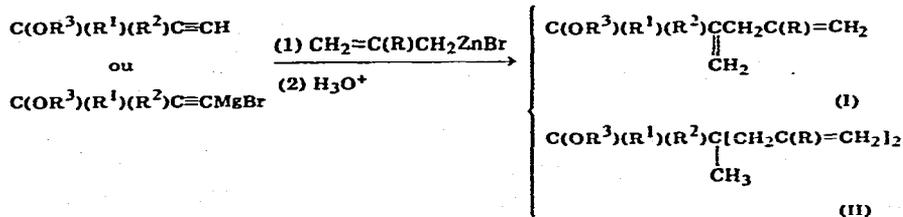
Résultats expérimentaux

Addition aux composés propargyliques

Il s'avère que la réaction dépasse peu souvent l'étape de monoaddition. Le choix judicieux des conditions expérimentales permet d'obtenir le plus souvent de bons rendements en terme de monoaddition I ou IV.

TABLEAU 2

ADDITION AUX ETHERS-OXYDES PROPARGyliques OU A LEUR DERIVE MAGNESIEN



Essais	R	R ¹	R ²	R ³	Organo-zincique/ acétylénique	Condi-tions	Rdt. I (%) ^a	Rdt. II (%)	
<i>Ethers-oxydes propargyliques</i>									
19	H	H	H	CH ₃	3.75	63 h, 0°C	0	45	j
20	H	H	CH ₃	CH ₃	2	3 h, 25°C	23	22	k
21	H	H	H	(CH ₃) ₃ C	1.25	1 h 30, 35°C	52	5	l
22	CH ₃	H	H	CH ₃	2.5	1 h 30, 35°C	68	0	m
23	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	2.5	1 h 30, 35°C	58	0	n
24	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2.5	1 h 30, 35°C	50	0	o
25	CH ₃	H	H	(CH ₃) ₃ C	2.5	1 h 30, 35°C	77	0	p
<i>Dérivé magnésien des éthers-oxydes propargyliques</i>									
26	H	H	H	CH ₃	2.5	2 h, 35°C	0	78	j
27	H	H	H	CH ₃	3.75	15 h, 40°C	^c	61	j
28	H	H	CH ₃	CH ₃	3.75	15 h, 40°C	0	75	k
29	H	H	H	(CH ₃) ₃ C	2.5	2 h 30, 65°C	4	82	l
30	CH ₃	H	H	CH ₃	3.75	15 h, 65°C	17	50	m
31	CH ₃	H	H	(CH ₃) ₃ C	2.5	3 h, 65°C	60	22	p

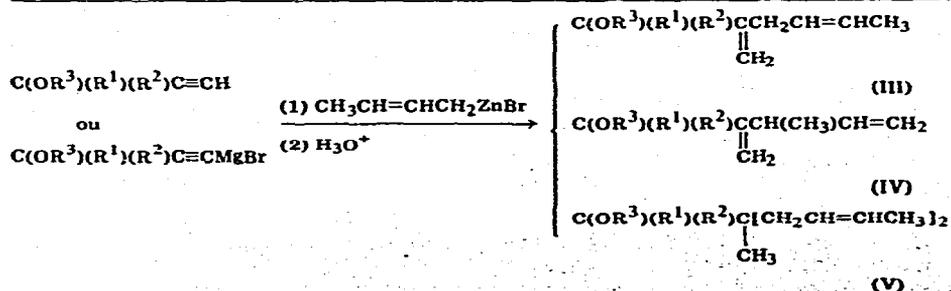


TABLEAU 2 (continué)

Essais	R ¹	R ²	R ³	Organo-zincique/ acétylénique	Condi-tions	Rendements (%)				
						III + IV	III	IV	V	
32	H	H	CH ₃	2.5	45 min. 35°C	25	23 ^b	77 ^b	0	q
33	H	H	CH ₃	2.5	2 h, 40°C	68	7 ^b	93 ^b	0	q
34	H	H	(CH ₃) ₃ C	2.5	45 min, 35°C	49	5 ^b	95 ^b	0	r
35	H	H	(CH ₃) ₃ C	2.5	1 h 30, 35°C	74	20 ^b	80 ^b	0	r
<i>Dérivé magnésien des éthers-oxydes propargyliques</i>										
36	H	H	CH ₃	3.75	15 h, 40°C	4	67 ^b	33 ^b	57	q
37	H	H	(CH ₃) ₃ C	2.5	16 h 30. 65°C	9	54 ^b	46 ^b	57	r

^a Les rendements des produits sont calculés par rapport au composé acétylénique de départ. ^b Dosage du mélange par spectrographie RMN (précision 5%). ^c Le composé isolé est le diallyl-1,1 cyclopropane (Rdt. 5%).

(a) Addition aux alcools α -acétyléniques: $\text{CH}_2\text{OHC}\equiv\text{CH}$, $\text{CH}_3\text{CHOHC}\equiv\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{COHC}\equiv\text{CH}$. (Tableau 1)

Bromure d'allylzinc (essais 1 à 3). Le contrôle de la monoaddition à l'alcool propargylique est malaisé. Cette difficulté disparaît avec les autres substrats. La présence de bromure de magnésium peut favoriser la bisaddition comme l'indiquent les essais rapportés dans le Tableau 3.

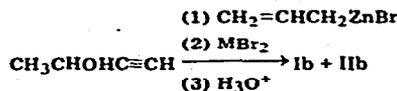
Bromure de méthallylzinc (essais 4 à 6). Le contrôle de la monoaddition ne présente aucune difficulté. Il est probable que la gêne stérique du groupe méthyle du réactif soit le facteur qui s'oppose à la bisaddition.

Bromure de crotylzinc (essais 14 à 16). Nous observons la formation unique des produits de monoaddition IVg, IVh et IVi. Ces composés résultent d'une transposition allylique totale du réactif crotylique.

Une étude systématique, effectuée avec le méthyl-3 butyne-1 ol-3, a montré que la monoaddition, dans ce cas, est très sensible à l'encombrement stérique

TABLEAU 3

ADDITION DU BROMURE D'ALLYLZINC AU BUTYNE-3 OL-2 EN PRESENCE DE ZnBr_2 OU MgBr_2



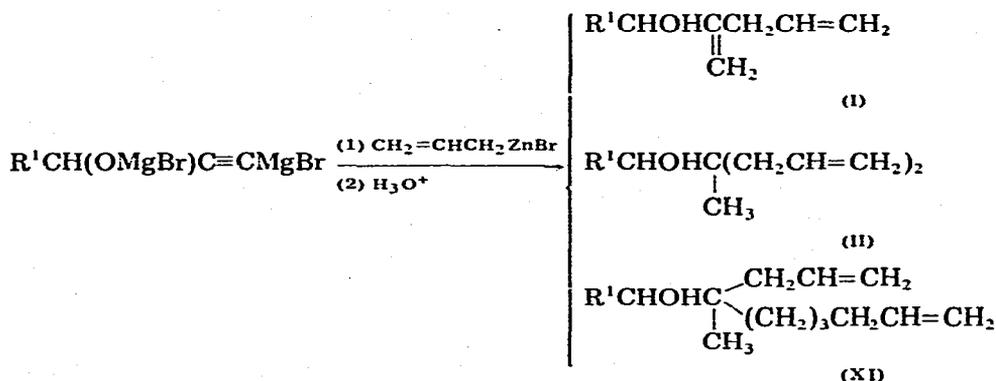
Essais	M	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{ZnBr}/\text{CH}_3\text{CHOHC}\equiv\text{CH}$ ^a	Conditions	Rdt. Ib (%)	Rdt. IIb (%)
38	Zn	4	2 h, 40°C	79	0
39	Mg	4	2 h, 40°C	61	10
40	Zn	8	2 h, 40°C	77	0
41	Mg	8	2 h, 40°C	13	41
42	Zn	8	^b	63	0
43	Mg	8	^b	32	34

^a $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{ZnBr}/\text{MBr}_2 = 2$. ^b Le mélange organozincique-alcool est d'abord chauffé 2 h à 40°C; le sel MBr_2 est alors introduit et le mélange réactionnel est à nouveau chauffé 2 h à 40°C.

ment. Le terme de bisaddition II ou V est même isolé avec de bons rendements dans quelques exemples.

(a) *Addition aux magnésiens d'alcools α -acétyléniques:* $\text{CH}_2(\text{OMgBr})\text{C}\equiv\text{CMgBr}$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OMgBr})\text{C}\equiv\text{CMgBr}$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OMgBr})\text{C}\equiv\text{CMgBr}$ (Tableau 1)

Bromure d'allylzinc (essais 7 à 11). Si les essais 8 et 10 sont effectués à reflux du solvant, pendant un temps prolongé, nous isolons un produit nouveau XI à côté des alcools attendus:



($\text{R}^1 = \text{H}$; conditions: 16 h, 65°C ; Rdt. Ia 10%, IIa 28%, XIa 18%; $\text{R}^1 = \text{CH}_3$; conditions: 4 h, 65°C ; Rdt. Ib 16%, IIb 44%, XIb 21%.)

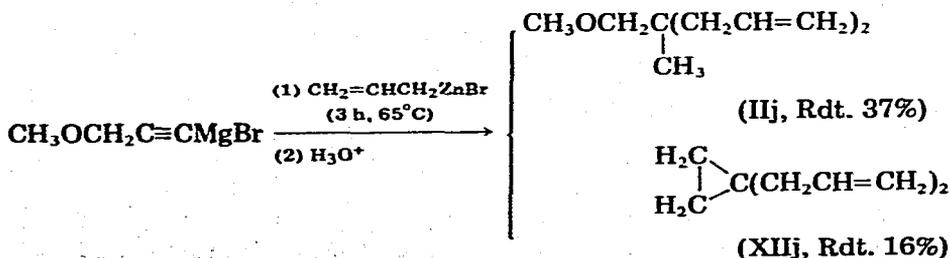
Cette réaction est à rapprocher de l'addition du bromure d'allylmagnésium aux alcools γ -éthyléniques [1].

Bromure de méthallylzinc (essais 12 et 13). Seuls les composés de monoaddition Id et Ie sont obtenus; ces résultats sont comparables à l'addition directe aux alcools α -acétyléniques correspondants.

Bromure de crotylzinc (essais 17 et 18). Il conduit à des proportions peu élevées en alcools Vg et Vh. L'analyse de ces produits par CPV révèle l'existence d'isomères *cis* et *trans*.

(b) *Addition aux magnésiens d'éthers-oxydes propargyliques:* $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CMgBr}$, $\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CMgBr}$, $(\text{CH}_3)_2\text{COCH}_2\text{C}\equiv\text{CMgBr}$ (Tableau 2)

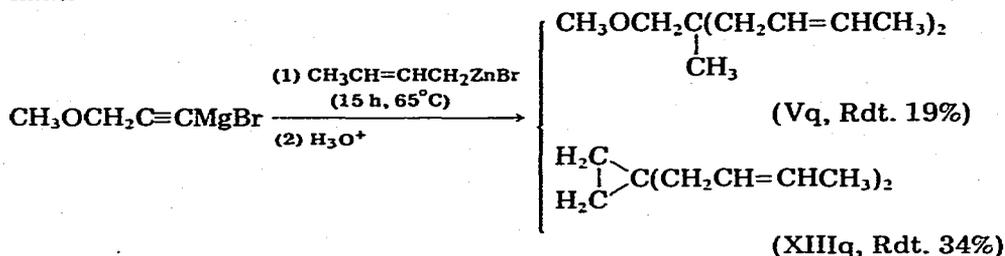
Bromure d'allylzinc (essais 26 à 29). Le terme de bisaddition est obtenu avec de bons rendements. Si l'essai 27 est effectué à reflux du tétrahydrofurane, le taux de cyclisation (produit XIIj) s'accroît au détriment de la bisaddition (produit IIj).



Nous avons déjà signalé ce type de cyclisation [14]. Celle-ci a été ultérieurement étudiée par d'autres auteurs [15,18].

Bromure de méthallylzinc (essais 30 et 31). La bisaddition est observée dans le cas des organomagnésiens des éthers-oxydes propargyliques, alors que la réaction avec le magnésien de l'alcool propargylique ne dépasse pas l'étape de simple addition.

Bromure de crotylzinc (essais 36 et 37). Ainsi que nous l'avons déjà noté pour les autres réactifs, la bisaddition s'avère plus importante avec les organomagnésiens d'éthers-oxydes alors qu'elle est plus faible avec les magnésiens d'alcools α -acétyléniques. Le dérivé métallé de l'oxyde de méthyle et de propargyle est susceptible de conduire à une réaction de cyclisation analogue à celle décrite plus haut.



L'analyse par CPV de Vq et XIIIq montre un mélange d'isomères éthyléniques.

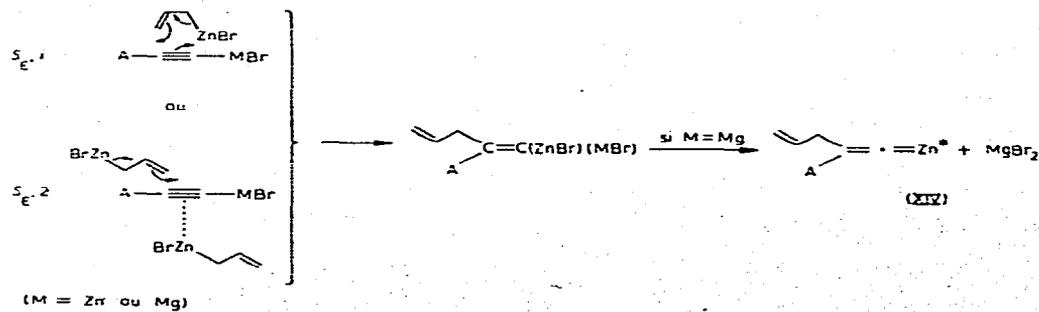
Interprétation des résultats

Felkin et coll. ont montré que les bromures d'allyl ou de crotylmagnésium s'additionnaient aux dérivés carbonylés suivant un mécanisme S_E-2 [22,23]. Il nous a paru constructif de voir si nos résultats pouvaient s'interpréter en admettant le même type de mécanisme.

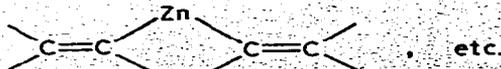
1. Alcynes vrais et leur dérivé magnésien

Les résultats expérimentaux figurent dans une publication précédente [27].

La monoaddition peut s'effectuer par un transfert électronique cyclique concerté S_E-i envisagé par divers auteurs dans le cas des alcènes [24-26]. Cependant un mécanisme S_E-2 est susceptible de mieux rendre compte des résultats lorsqu'il y a gêne stérique [19,27]. Lorsque $M = \text{Mg}$, nous avons observé la formation d'une quantité stoechiométrique de MgBr_2 [27].



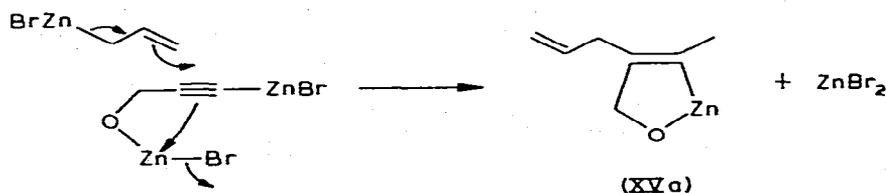
* Cette écriture ne représente que la stoechiométrie: élimination d'une mole de MgBr_2 par mole de produit d'addition. L'élimination de deux moles de MgBr_2 pour deux moles de produit d'addition conduirait à:



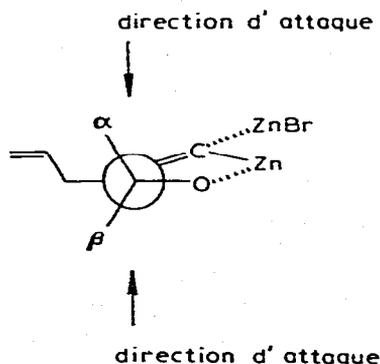
2. Alcools propargyliques et leur dérivé magnésien

Le résultat essentiel est une bisaddition difficile au départ des alcools, mais dans de nombreux cas plus facile si on leur substitue leur dérivé magnésien.

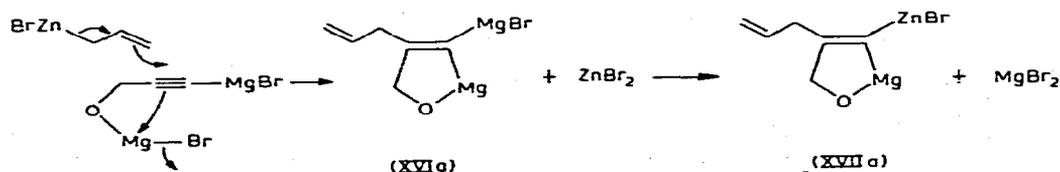
(a) *Alcools*. Dans un premier temps, il y a métallation des deux fonctions; l'assistance électrophile interne [2,28-30] rend alors très probable le mécanisme S_E2 avec formation d'un complexe cyclique du type XVa.



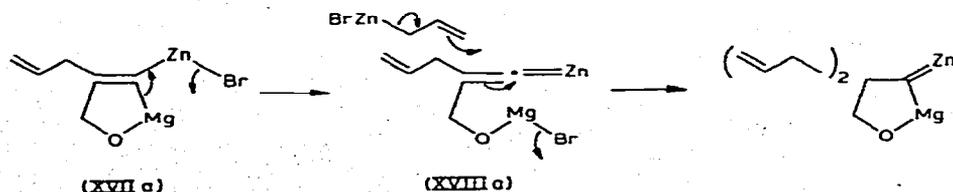
Une deuxième attaque sur XVa est difficile, car les deux directions possibles se présentent suivant des axes presque éclipsés par les liaisons C- α et C- β :



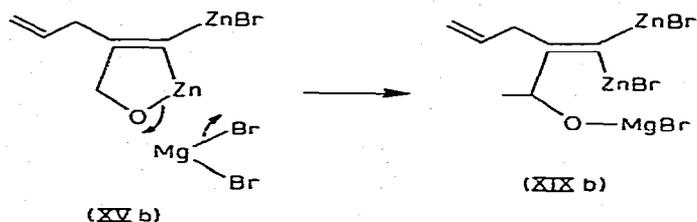
(b) *Dérivé magnésien des alcools*. Une assistance électrophile interne analogue conduit à un complexe, du même type que XVa, qui évolue certainement puisque nous observons, comme dans le cas des carbures [27], la formation de $MgBr_2$; ce qui amène à écrire:



L'ouverture du cycle XVIIa favorise alors la seconde addition, selon un mécanisme S_E2 .



Les essais du Tableau 3 tendent à confirmer cette interprétation. Il y a ouverture rapide du complexe cyclique XVb sous l'effet de $MgBr_2$. Le modèle XIXb formé se prête alors facilement à une seconde addition:

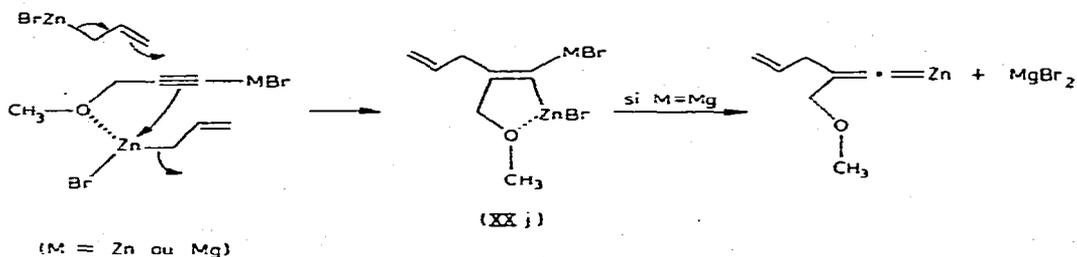


En revanche, aucune modification n'est observée si l'on ajoute $ZnBr_2$ à la place de $MgBr_2$.

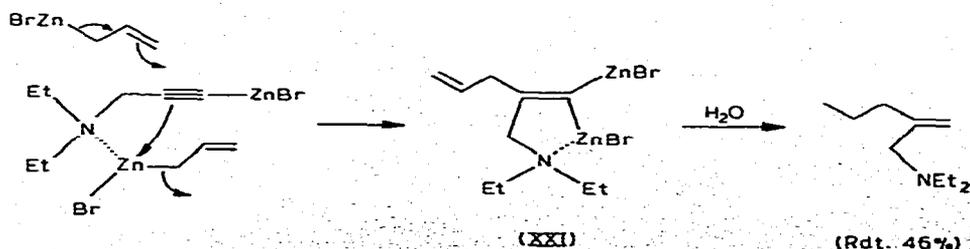
Il aurait été plus simple de ne raisonner que sur des modèles ouverts et de tenter d'expliquer les résultats par une différence d'assistance électrophile entre $MgBr_2$ et $ZnBr_2$; cependant, un tel point de vue n'aurait pas permis l'interprétation des différences marquées que l'on observe dans le comportement des organozinciques allyliques vis-à-vis des alcynes, d'une part, et des alcools α -acétyléniques ou de leur magnésien d'autre part.

3. Ethers-oxydes propargyliques et leur dérivé magnésien

Toutes conditions égales, la bisaddition est beaucoup plus facile, aussi bien, dans le cas des éthers-oxydes que de leur dérivé magnésien. Ce résultat apporte une confirmation supplémentaire à notre interprétation précédente; il se forme le complexe XXj suivant un schéma envisagé par d'autres auteurs à propos d'additions du même type [4,21]. Ce complexe, analogue aux intermédiaires XVa et XVb, s'ouvre beaucoup plus facilement au niveau de la liaison oxygène-métal:



A $0^\circ C$, la réaction de l'oxyde de méthyle et de propargyle avec le bromure d'allylzinc conduit à 100% de bisaddition (Tableau 2, essai 19). Il est remarquable de constater qu'une réaction analogue, dans les mêmes conditions, mais à partir de la *N,N*-diéthylpropargylamine, ne permet d'observer que la monoaddition:



Ce résultat déjà connu [21] est tout à fait cohérent avec ce qui précède car la solvation du zinc par l'azote, dans l'intermédiaire XXI, est plus énergique que la solvation du métal par l'oxygène dans le complexe XXj.

Conclusion

L'addition des organozinciques α -éthyléniques aux alcools α -acétyléniques vrais, à leurs éthers-oxydes, ainsi qu'à leurs dérivés organomagnésiens, constitue une méthode simple de synthèse directe d'alcools et d'éthers-oxydes α,γ' et γ,γ' di-éthyléniques.

Des mécanismes réactionnels sont proposés.

Partie expérimentale

(a) *Organozinciques α -éthyléniques.* Ils sont obtenus selon [31].

(b) *Addition aux composés α -acétyléniques.* 0.1 mol d'alcool ou d'éther-oxyde propargylique diluée dans un égal volume de tétrahydrofurane, est introduite rapidement dans l'organozincique; le mélange réactionnel est soumis aux conditions décrites dans les Tableaux 1 et 2.

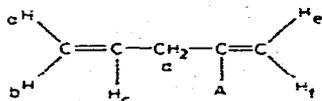
La masse réactionnelle est ensuite versée sur de la glace pilée additionnée d'acide chlorhydrique en léger excès. Les composés organiques sont extraits plusieurs fois à l'éther. La phase étherée est neutralisée par une solution de carbonate de sodium à 5%, puis lavée trois fois à l'eau et séchée sur sulfate de magnésium. Après élimination du solvant les composés diéniques sont isolés par distillation fractionnée et identifiés par spectrographie de RMN.

Deutérolyse. Les mélanges réactionnels des essais 19 et 22 sont respectivement traités, in situ, par un excès d'eau lourde. Le mélange réactionnel est ensuite filtré; la phase solide est épuisée plusieurs fois à l'éther sec. Agent desséchant: sulfate de magnésium. Rendements en composés deutériés isolés par distillation dans chaque cas: composé VIIj: 26%; composé IXm: 32%.

(c) *Addition aux dérivés magnésiens des composés acétyléniques.* Le dérivé magnésien acétylénique est préparé dans le THF, par action du bromure d'éthylmagnésium sur l'acétylénique vrai; dans tous les cas, nous chauffons à 55–60°C durant 3 à 4 h pour que l'échange hydrogène—métal soit complet.

Le dérivé organomagnésien tiède est alors ajouté rapidement à l'organozincique α -éthylénique (conditions expérimentales dans les Tableaux 1 et 2). Le mélange réactionnel est ensuite traité comme précédemment.

(d) *Description des composés.* Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton ont été enregistrés à 60 MHz sur un appareil Perkin—Elmer R12 (solvant CCl_4 ; référence interne: TMS. Déplacement chimique δ en ppm et couplage J en Hz). Pour chaque série nous décrivons le spectre d'un composé type.



Ia: A = CH_2OH , Eb 54–56°C/12 mmHg. RMN: 4.98 (m, 3H: $\text{H}_a, \text{H}_b, \text{H}_f$); 5.80 (m, 1H: H_c); 2.73 (d, 2H: H_d); 4.80 (m, 1H: H_e); $J(\text{H}_a\text{H}_b)$ 2.5; $J(\text{H}_a\text{H}_c)$ 17.5;

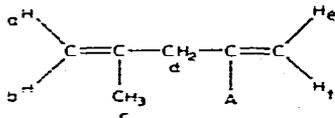
$J(H_b, H_c)$ 9; $J(H_c, H_d)$ 6.5.

Ib: A = CH₃CHOH, Eb 88–90°C/70 mmHg.

Ic: A = (CH₃)₂COH, Eb 89–91°C/71 mmHg.

Ik: A = CH(CH₃)OCH₃, Eb 62–64°C/75 mmHg.

Il: A = CH₂OC(CH₃)₃, Eb 81–83°C/57 mmHg.



Id: A = CH₂OH, Eb 65–67°C/13 mmHg. RMN: 4.72 (m, 2H: H_a, H_b); 1.67 (s, 1H: H_c); 2.71 (s, 2H: H_d); 4.82 (m, 1H: H_e); 5.03 (m, 1H: H_f).

Ie: A = CH₃CHOH, Eb 96–98°C/61 mmHg.

If: A = (CH₃)₂COH, Eb 95–97°C/57 mmHg.

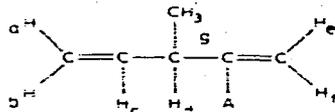
Im: A = CH₂OCH₃, Eb 60–62°C/56 mmHg.

IXm: CH₂=C(CH₃)CH₂C(CH₂OCH₃)=CD₂, Eb 66–68°C/70 mmHg, disparition des bandes =CH_aH_f.

In: A = CH(CH₃)OCH₃, Eb 77–79°C/75 mmHg.

Io: A = C(CH₃)₂OCH₃, Eb 93–95°C/75 mmHg.

Ip: A = CH₂OC(CH₃)₃, Eb 58–60°C/11 mmHg.



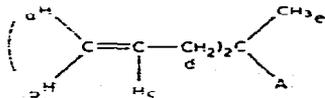
IVg: A = CH₂OH, Eb 67–69°C/14 mmHg. RMN: 4.95 (m, 1H: H_a); 4.90 (m, 1H: H_b); 5.74 (m, 1H: H_c); 2.83 (m, 1H: H_d); 4.83 (m, 1H: H_e); 5.00 (m, 1H: H_f); 1.14 (d, 3H: H_g); $J(H_a, H_b)$ 2; $J(H_a, H_c)$ 17.5; $J(H_b, H_c)$ 9.5; $J(H_c, H_d) = J(H_d, H_g) = 7$.

IVh: A = CH₃CHOH, Eb 92–94°C/57 mmHg.

IVi: A = (CH₃)₂COH, Eb 93–95°C/57 mmHg.

IVq: A = CH₂OCH₃, Eb 63–66°C/71 mmHg; le produit est accompagné d'un peu de son isomère linéaire CH₃CH=CHCH₂C(CH₂OCH₃)=CH₂.

IVr: A = CH₂OC(CH₃)₃, Eb 61–64°C/14 mmHg; le produit est accompagné d'un peu de son isomère linéaire CH₃CH=CHCH₂C[CH₂OC(CH₃)₃]=CH₂.



IIa: A = CH₂OH, Eb 79–81°C/11 mmHg. RMN: 4.92 (m, 4H: H_a, H_b); 5.80 (m, 2H: H_c); 2.00 (d, 4H: H_d); 0.82 (s, 3H: H_e); $J(H_a, H_b)$ 3; $J(H_a, H_c)$ 18; $J(H_b, H_c)$ 9; $J(H_c, H_d)$ 7.

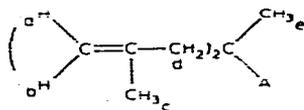
IIb: A = CH₃CHOH, Eb 120–122°C/60 mmHg.

IIj: A = CH₂OCH₃, Eb 90–92°C/71 mmHg.

VIIj: (CH₂=CHCH₂)₂C(CH₃)CH₂OCD₃, Eb 89–91°C/70 mmHg, disparition de la bande CH_{3e}.

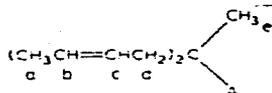
IIk: A = CH(CH₃)OCH₃, Eb 67–69°C/11 mmHg.

III: A = CH₂OC(CH₃)₃, Eb 76–78°C/12 mmHg.



IIm: A = CH₂OCH₃, Eb 85–87°C/14 mmHg. RMN: 4.62 et 4.82 (m, 4H: H_a, H_b); 1.74 (s, 6H: H_c); 1.84 et 2.16 (q, 4H: H_d); 0.84 (s, 3H: H_e); J(H_dH_a) 13.

IIP: A = CH₂OC(CH₃)₃, Eb 102–104°C/11 mmHg.

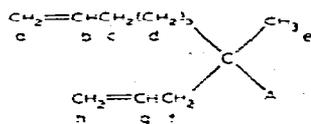


Vg: A = CH₂OH, Eb 113–115°C/15 mmHg. RMN: 1.64 (m, 6H: H_a); 5.45 (m, 4H: H_b, H_c); 1.93 (m, 4H: H_d); 0.80 (m, 3H: H_e).

Vh: A = CH₃CHOH, Eb 123–125°C/12 mmHg.

Vq: A = CH₂OCH₃, Eb 88–90°C/13 mmHg.

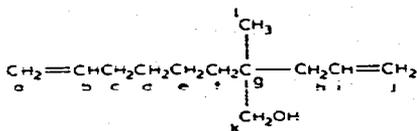
Vr: A = CH₂OC(CH₃)₃, Eb 112–114°C/14 mmHg.



XIa: A = CH₂OH, Eb 119–121°C/11 mmHg. RMN: 4.80–5.15 (m, 4H: H_a, H_b); 5.50–6.20 (m, 2H: H_b, H_g); 2.00 (m, 4H: H_c, H_f); 1.25 (m, 6H: H_d); 0.81 (s, 3H: H_e).

XIb: A = CH₃CHOH, Eb 160–162°C/61 mmHg.

(e) Spectrographie de RMN ¹³C. Allyl-2 méthyl-2 octène-7 ol-1 (XIa).



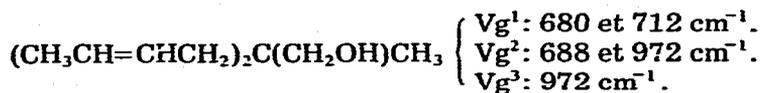
Déplacements chimiques de ¹³C par rapport au TMS (solvant CDCl₃) a = 114.15; b = 138.7; c = 33.75; d = 29.8; e = 22.85; f = 36.3; g = 37.8; h = 41.25; i = 135; j = 116.9; k = 69.2; l = 21.6. Le spectre est enregistré sur un appareil Varian S 100 x L 25,2 Hz.

(f) Etude en CPV de produits de bisaddition (CH₃CH=CHCH₂)₂C(A)CH₃ (V)

A = CH₂OH: La CPV sépare trois isomères Vg¹, Vg², Vg³ dont les spectres de RMN ont la même allure. Dosage dans l'ordre d'éluion: Vg³/Vg²/Vg¹ ~ 2/3/1.

L'appareil utilisé est un Aérogaph-Varian 90P, colonne de silicone SE 30 à 30% sur Chromosorb W de 3 m x 3/8 inch. Débit d'azote 100 cm³/min. Température: 145°C.

A = CH₃CHOH, CH₂OCH₃, CH₂OC(CH₃)₃: Les chromatogrammes ont les mêmes caractéristiques que pour A = CH₂OH.

(g) Spectrographie infra-rouge

Il ne semble pas que ces composés aient évolué lors du passage en CPV puisque le spectre IR du mélange de départ présente l'ensemble des bandes de déformation caractéristiques des isomères *cis* et *trans*.

Les spectres infra-rouge sont enregistrés sur appareil Hitachi EPI G₂. Cellule de bromure de potassium.

Bibliographie

- 1 J.J. Eisch et J.H. Merkle, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P27.
- 2 H.G. Richey Jr. et F.W. Von Rein, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P32.
- 3 F.W. Von Rein et H.G. Richey Jr., *Tetrahedron Lett.*, 41 (1971) 3777 et 3781.
- 4 R. Mornet et L. Gouin, *J. Organometal. Chem.*, 86 (1975) 57.
- 5 B. Jousseau et J.G. Duboudin, *J. Organometal. Chem.*, 91 (1975) C1.
- 6 L.I. Olsson et A. Claesson, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1974) 2161.
- 7 J.F. Normant et M. Bourgain, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1971) 2583.
- 8 J.F. Normant, A. Alexakis et J. Villieras, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1973) C99.
- 9 M. Gaudemar, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 273 (1971) 1669.
- 10 Y. Frangin et M. Gaudemar, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 278 (1974) 885.
- 11 G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 1.
- 12 M.T. Bertrand, G. Courtois et L. Miginiac, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1974) 1945.
- 13 M.T. Bertrand, G. Courtois et L. Miginiac, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 280 (1975) 999.
- 14 Y. Frangin et M. Gaudemar, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 280 (1975) 1389.
- 15 F. Bernadou et L. Miginiac, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 280 (1975) 1473.
- 16 M.T. Bertrand, G. Courtois et L. Miginiac, *Tetrahedron Lett.*, 36 (1975) 3147.
- 17 F. Bernadou et L. Miginiac, *Tetrahedron Lett.*, 35 (1976) 3083.
- 18 F. Bernadou et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 125 (1977) 23.
- 19 F. Bernadou, B. Mauze et L. Miginiac, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 276 (1973) 1645.
- 20 B. Mauze, G. Courtois et L. Miginiac, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 274 (1972) 658.
- 21 B. Mauze, C. Nivert et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) 69.
- 22 H. Felkin, C. Frajerman et G. Roussi, *Ann. Chim.*, 6 (1971) 17.
- 23 H. Felkin, Y. Gault et G. Roussi, *Tetrahedron*, 26 (1970) 3761.
- 24 H. Felkin, J.D. Umpleby, E. Hagaman et E. Wenkert, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1972) 2285.
- 25 H. Lemkuhl et D. Reinehr, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 1.
- 26 H. Lemkuhl et H. Nehl, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) 1.
- 27 Y. Frangin et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. France*, (1976) 1173.
- 28 H. Felkin, M. Cherest, C. Frajerman, C. Lion, G. Roussi et G. Swierczewski, *Tetrahedron Lett.*, 8 (1966) 875.
- 29 H. Felkin, G. Swierczewski et A. Tambute, *Tetrahedron Lett.*, 9 (1969) 707.
- 30 H. Felkin et C. Kaeseberg, *Tetrahedron Lett.*, 52 (1970) 4587.
- 31 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. France*, (1962) 974.