

REACTIFS DE GRIGNARD VINYLIQUES γ FONCTIONNELS

I*. REACTIVITE DES ORGANOMAGNESIENS VIS-A-VIS D'ALCOOLS α ACETYLIENIQUES EN PRESENCE D'HALOGENURES CUIVREUX

J.G. DUBOUDIN et B. JOUSSEAUME (avec la collaboration technique de A. SAUX)
*Laboratoire de Chimie Organique, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération,
33405 Talence (France)*

(Reçu le 17 juillet 1978)

Summary

Primary α -acetylenic alcohols undergo regio- and stereo-specific additions of Grignard reagents in the presence of cuprous halides. These reactions yield γ -functionally substituted vinylmagnesium compounds. With secondary and tertiary alcohols, the course of the reaction depends on the nature of alcohol and Grignard reagent.

Résumé

En présence d'halogénures cuivreux, les organomagnésiens s'additionnent aux alcools α acétyléniques primaires suivant des réactions régio et stéréospécifiques conduisant à la formation d'organomagnésiens vinyliques γ fonctionnels. Avec les alcools secondaires et tertiaires, la réaction est moins générale et dépend aussi bien de la nature de l'alcool que de celle de l'organomagnésien.

Introduction

Nous avons récemment montré qu'en présence de complexes du nickel, les réactifs de Grignard s'additionnent aux dérivés acétyléniques non fonctionnels suivant des réactions le plus souvent stéréospécifiques [1]. Nous nous sommes également intéressés à l'étude de la réactivité des organomagnésiens vis-à-vis des alcools α acétyléniques. En effet, la présence d'un site basique à proximité d'une double ou triple liaison facilite la coordination du métal et favorise ainsi l'addition d'organométalliques à l'insaturation: les organolithiens [2], organozinciques

* Ce travail qui a fait l'objet d'une communication préliminaire [8] recouvre en partie la thèse de Doctorat ès Sciences de B. Jousseume.

TABLEAU 1

RESULTATS DES REACTIONS DES ORGANOMAGNESIENS AVEC DES ALCOOLS α ACÉTYLÉNIQUES PRIMAIRES

R'	R									
	H	Me	Ph	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \end{array}$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{PhC}\equiv\text{C}$	n-Bu	PhCH_2	Me_3Si	
Me	53 ^a		58	66	70	47				
Et	60	47	70	54	51	51				
i-Pr		45	60	48	78	78				
t-Bu	45	20	55			69				
Ph	69	41	55	56	60	60	40		44	
allyl	60	79	77	47		56	73	41	75	
crotyl	70	50								
PhCH_2	80		78		73					

^a Rendement en alcool "ramifié" calculé par rapport à la quantité d'alcool acétylénique de départ.

la formation, après hydrolyse, d'un mélange de trois composés: hydroxyméthyl-2 méthyl-3 pentadiène-1,4 (65%) et hydroxyméthyl-2 hexadiène-1,4 *Z* (15%) et *E* (20%). Par contre, le même réactif s'additionne avec transposition allylique totale au butyne-2 ol-1 (R = Me).

Les organomagnésiens vinyliques et acétyléniques (en particulier les bromures de vinylmagnésium et de phényl-2 éthylnylmagnésium-1) ne donnent aucune réaction avec l'alcool propargylique. Avec ce même alcool, il est possible de réaliser des réactions d'addition sans échange hydrogène acétylénique/métal (résultats précédents) ou après échange hydrogène/métal: on obtient alors des *gem*-dimagnésiens vinyliques $(\text{BrMg})_2\text{C}=\text{C}(\text{R}')\text{CH}_2\text{OMgBr}$ [11].

Avec le bromure de phénylmagnésium et le butyne-2 ol-1 (R = Me), on isole un mélange de phényl-2 propène-2 ol-1 (rdt. 41%) et de phényl-3 butadiène-1,2 (rdt. 18%); ce dernier composé provient (comme il le sera montré plus loin dans le cas des alcools secondaires) d'une *syn* addition conduisant à l'alcoolate "linéaire" qui, instable, se décompose pour conduire au phényl-3 butadiène-1,2. Le bromure d'éthylmagnésium réagit également avec cet alcool de façon non régiospécifique: on obtient un mélange d'éthyl-2 butène-2 ol-1 *E* (87%) et d'éthyl-3 obtène-2 ol-1 (13%).

Les organomagnésiens sont beaucoup moins réactifs vis-à-vis des alcools suivants: heptyne-2 ol-1 (R = n-Bu), phényl-4 butyne-2 ol-1 (R = PhCH_2) et triméthylsilyl-3 propyne-2 ol-1 (R = Me_3Si). Le bromure d'allylmagnésium est le seul à donner avec ces composés une réaction d'addition *anti* conduisant au produit "ramifié". Le bromure de phénylmagnésium s'additionne à l'heptyne-2 ol-1 (R = PhCH_2) et triméthylsilyl-3 propyne-2 ol-1 (R = Me_3Si). Le bromure d'allylmagnésium est le seul à donner avec ces composés une réaction d'addition *anti* conduisant au produit "ramifié". Le bromure de phénylmagnésium s'additionne à l'heptyne-2 ol-1 (R = n-Bu) et au triméthylsilyl-3 propyne-2 ol-1 (R = Me_3Si) de façon non régiospécifique pour donner des produits "ramifiés" et des allènes issus de la décomposition des alcoolates "linéaires" (R = n-Bu, alcool "ramifié" rdt. 40%, allène rdt. 40%; R = Me_3Si , alcool "ramifié" rdt. 44%, allène rdt. 23%).

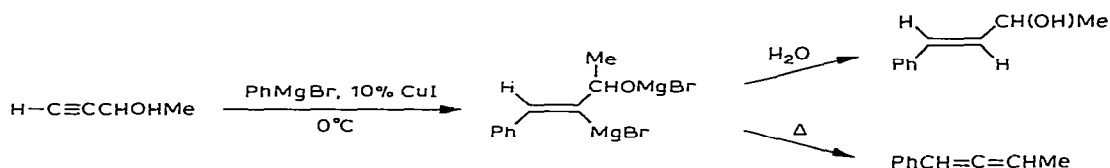
La réaction entre phényl-4 butyne-2 ol-1 (R = PhCH_2) et bromure d'éthylmag-

nésium est régiospécifique et conduit exclusivement à la formation de benzyl-3 pentadiène-1,2 (rdt. 52%).

Alcools secondaires et tertiaires

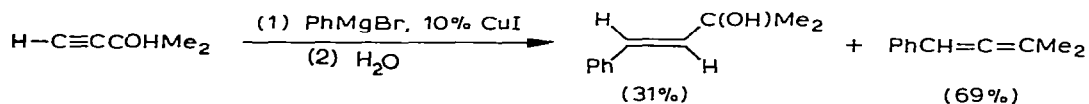
Les organomagnésiens, en présence de CuI, sont bien moins réactifs vis-à-vis de ces alcools: nous n'avons mis en évidence que peu d'exemples d'addition. De plus, la régioselectivité des additions observées dépend de la nature de l'alcool et de l'organomagnésien utilisé.

Le bromure de phénylmagnésium s'additionne en *syn* au butyne-3 ol-2 en donnant une espèce magnésienne qui peut être hydrolysée pour conduire à l'alcool "linéaire" (rdt. 35%) ou qui peut, par élévation de température, donner un allène (rdt. 38%).



Avec le phényl-4 butyne-3 ol-2 et le bromure d'éthylmagnésium seul le phényl-3 hexadiène-2,3 a été isolé (rdt. 28%). Par contre, le bromure de phénylmagnésium réagit avec ce même alcool pour conduire au diphenyl-3,4 butène-3 ol-2, produit "ramifié" issu d'une addition *anti* (rdt. 22%).

Le bromure de phénylmagnésium s'additionne au méthyl-2 butyne-3 ol-2 pour conduire à l'alcoolate "linéaire" qui se décompose partiellement en allène:



En résumé, on peut remarquer que la réaction étudiée est sensible à trois facteurs structuraux.

(i) Classe de l'alcool: la substitution sur le carbone fonctionnel α acétylénique, suivant qu'elle est plus ou moins importante, modifie l'orientation de l'addition de l'organomagnésien ou inhibe complètement cette addition. Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus lors de l'étude de l'action du butylcuivre [12] sur divers alcoolates propargyliques substitués: la formation du produit "linéaire" croît avec la classe de ces alcools.

(ii) Nature du substituant lié à la triple liaison: lorsqu'on conjugue la triple liaison, on favorise l'addition *anti* conduisant au produit "ramifié". Par contre, la substitution par des groupes alkyles a tendance à orienter l'addition vers la formation du produit linéaire ou à l'inhiber complètement.

(iii) Nature de l'organomagnésien: pour un même alcool (par exemple le phényl-4 butyne-3 ol-2), on peut avoir suivant l'organomagnésien utilisé, soit l'un, soit l'autre type d'addition (avec PhMgBr: addition *anti*, formation de l'alcoolate "ramifié", avec EtMgBr, addition *syn*, formation de l'alcoolate "linéaire").

Pour expliquer les réactions d'addition *anti* d'organomagnésiens aux alcools

α acétyléniques, Richey [6], reprenant le schéma donné par Felkin [9] dans le cas des additions d'organomagnésiens aux alcools allyliques, a proposé une addition intermoléculaire assistée par l'atome de magnésium lié à l'oxygène:



Dans le cas de la réaction catalysée par les sels de cuivre, nous avons été amenés à envisager l'intervention dans le cycle catalytique d'intermédiaires soit organocuvreux, soit organocuprates. Or les résultats obtenus avec ces espèces [13], nous ont conduit à écarter cette hypothèse.

Dans nos conditions expérimentales, l'organocuvreux formé par action de l'organomagnésien sur l'halogénure cuivreux se décompose [14,15] et le métal Cu^0 qui se forme alors apparaît comme étant l'espèce qui catalyse nos réactions. Ceci a été vérifié par l'utilisation comme catalyseur du métal Cu^0 , préparé par thermolyse de l'éthylcuivre. Nous avons également observé comme il avait été précédemment signalé [16] que ce métal est partiellement soluble (environ 2% par rapport à l'organomagnésien) dans des solutions d'organomagnésiens. Les solutions ainsi obtenues peuvent également être utilisées pour catalyser les réactions précédentes. Ces résultats conduisent à admettre la formation, par addition oxydante de l'organomagnésien au cuivre, d'une entité cupromagnésienne susceptible de s'ajouter ensuite à la triple liaison des alcools α acétyléniques primaires suivant un mécanisme voisin de celui proposé par Richey [6]. Malgré les travaux réalisés, la nature de cette entité n'a pu être élucidée.

Partie expérimentale

Les déterminations des taux des éléments ont été effectuées au Laboratoire de Microanalyse du C.N.R.S. Les spectres RMN ont été enregistrés sur appareils Perkin-Elmer R12 ou Varian A60 (solvant CCl_4 , référence interne TMS). Les analyses chromatographiques ont été faites sur appareil Hewlett-Packard 5750 ou Intersmat IGC 12 F1 Colonnes utilisées: 10% Apiezon L (2.10 m) et Carbowax 20M (2 m) sur Chromosorb W (AW, DMCS).

Matières premières organométalliques

Les organomagnésiens ont été préparés dans l'éther à partir de magnésium sublimé fourni par la Société des Métaux Spéciaux (impuretés, ppm $\text{Cu} < 10$, $\text{Ni} < 10$, $\text{Mn} < 20$, $\text{Si} < 30$, $\text{Al} < 20$, $\text{Fe} < 20$, $\text{Pb} < 20$, $\text{Ca} < 20$, $\text{Ca} < 100$, $\text{Zn} < 100$, $\text{Sn} < 100$).

L'halogénure cuivreux est du CuI Prolabo ou Fluka. Le cuivre en solution magnésienne a été dosé suivant la méthode proposée par Charlot [17].

Matières premières organiques

Les phényl-3 propyne-2 ol-1, butyne-2 ol-1, heptyne-2 ol-1, méthyl-4 pentène-4 yne-2 ol-1, phényl-4 butyne-3 ol-2 et phényl-4 méthyl-2 butyne-3 ol-2 ont été synthétisés par action de magnésiens acétyléniques sur des dérivés carbonyles.

PhC≡CCH₂OH, rdt. 78%, Eb. 102°C/1.5 mmHg; MeC≡CCH₂OH, rdt. 57%, Eb. 103°C/200 mmHg; n-BuC≡CCH₂OH, rdt. 59%, Eb. 102–103°C/25 mmHg; CH₂=CMeC≡CCH₂OH, rdt. 63%, Eb. 81–82°C/25 mmHg; PhC≡CCHMeOH, rdt. 71%, Eb. 92°C/2 mmHg; Ph-C≡CCMe₂OH, rdt. 62%, Eb. 97–99°C/2 mmHg.

TABLEAU 2

RESULTATS DES REACTIONS DES ORGANOMAGNESIENS AVEC L'ALCOOL PROPARGYLIQUE (HC≡CCH₂OH)

RMgX	Durée (h)	Produit	Eb. (°C/mmHg) (rdt. (%))	Caractéristiques RMN ¹ H (δ, ppm)
MeMgBr	(1) 20	(1) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ (2)	112/760 (53)	(1) (2) =CH 4.91 m; =CH 4.76 m; CH ₂ O 3.91 s; CH ₃ 1.70 s
EtMgBr	(1) 5	(1) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_2\text{CH}_3^a \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ (2)	71/25 (60)	(1) (2) =CH 4.75 m; =CH 4.92 m, -CH ₂ O 3.94 s; CH ₂ 2.05 q
nPrMgBr	(1) 18	(1) (3) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ (2)	78/25 (78)	(1) (2) =CH 4.73 m; =CH 4.92 m; (3) CH ₂ O 3.93 s; CH ₂ 1.92 t
tBuMgCl	(1) 20	(1) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ (2)	82/25 (45)	(1) (2) =CH 4.90 m; =CH 5.02 m; CH ₂ O 4.08 s; CH ₃ 1.07 s
allylMgBr	(1) 2	(1) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ (2)	84/25 (60)	CH ₂ O 3.92 s; CH ₂ 2.71 d
crotylMgBr	(1) 15	(1) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CHCH}_3\text{CH}=\text{CH}_2^b \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ (2)	92–100/25 (70)	(1) CH ₂ O 3.93s -CH 2.84 m; CH ₃ 1.14 d
homoallylMgBr	(1) (2) 15	(1) (2) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ (2)	88/25 (54)	(1.2) CH ₂ O 3.92 s; CH ₂ 2.14 m
PhMgBr	(1) 16	(1) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Ph}^a \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ (2)	140–142/25 (69)	Ph 7.13 (1) (2) =CH 5.30 m; =CH 5.20 m; CH ₂ O 4.32 m
PhCH ₂ MgBr	(1) 24	(1) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_2\text{Ph}^a \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ (2)	145/25 (80)	(1) (2) J(H-CH ₂) (0.9 Hz; J(H-CH ₂) 1.4 Hz Ph 7.12 CH ₂ O 3.86 s; CH ₂ 3.30 s

^a Par deutériolyse, on recueille les composés $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \quad | \\ \text{D} \quad \text{R} \\ \quad \quad | \\ \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$: taux de deutériation: 92–96%. ^b On isole un mélange constitué de 65% de ce composé et 15 et 20% des hydroxyméthyl-2-hexadiène-1,4 (Z) et (E)

Le triméthylsilyl propyne-2 ol-1 a été préparé suivant [18], Le phényl-4 butyne-2 ol-1 a été synthétisé selon [19].

Nous avons obtenu les phényl-5 pentadiyne-2,4 ol-1 et décadiyne-2,4 ol-1 suivant [20].

Mode opératoire

Les réactions entre organomagnésiens et alcools α acétyléniques ont toutes été conduites de la même manière:

On ajoute à 0°C (-10°C dans le cas de l'alcool propargylique) sous azote, en agitant au moyen d'un barreau aimanté 0.05 mol d'organomagnésien ($\approx 2 M$ sauf allylMgBr et t-BuMgCl $\approx 1 M$) à un mélange de 0.02 mol de dérivé acétylénique et 0.002 mol de CuI dans 20 ml d'éther anhydre. Après agitation à température ambiante, le milieu, à 0°C, est hydrolysé avec une solution saturée de NH₄Cl. La phase aqueuse est extraite à l'éther, les extraits amenés à neutralité

TABLEAU 3

RESULTATS DES REACTIONS DES ORGANOMAGNESIENS AVEC LE BUTYNE-2 OL-1
(CH₃C≡CCH₂OH)

RMgX	Durée (h)	Produit	Eb. (°C/mmHg) (rdt. (%))	Caractéristiques RMN ¹ H (δ , ppm)
EtMgBr	72	(1) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	77/25 (55)	=CH 5.34 q; CH ₂ O 3.86 s; CH ₂ 2.08 q; (1) CH ₃ 1.56 d
i-PrMgBr	48	(1) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	82/25 (45)	=CH 5.33 q; CH ₂ O 3.92 m; -CH 2.73 m, (1) (1) CH ₃ 1.60 d; J(CH ₃ -CH ₂ O) 1.2 Hz
t-BuMgCl	20	(1) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	87/25 (20)	=CH 5.41 q; CH ₂ O 3.92 s; CH ₃ 1.78 d (1)
allylMgBr	40	(1) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	90/25 (79)	(1) =CH 5.45 q; CH ₂ O 3.86 s; CH ₂ 2.72 d; CH ₃ 1.57 d
crotylMgBr	15	(2) (1) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	96/25 (50)	(1) (2) =CH 5.47 q; CH ₂ O 3.87 s; CH ₃ 1.53 d; (3) CH ₃ 1.13 d;
PhMgBr	48	(1) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{Ph} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	145/25 (41)	Ph 7.20 s; =CH 5.75 q; CH ₂ O 4.20 m; CH ₃ 1.68 m; J(CH ₂ O-CH ₃) 1.1 Hz

^a On obtient un mélange de 83% de ce composé et 17% de méthyl-3 pentène-2 ol-1. ^b Il se forme également 18% de phényl-2 butadiène.

et après séchage sur MgSO_4 , le solvant est évaporé et les produits sont distillés (dans le cas des diyne-ols, les composés obtenus sont purifiés par chromatographie sur alumine désactivée à 5%, éluant, pentane).

Alcools primaires

Les résultats obtenus avec l'alcool propargylique et les alcools: butyne-2 ol-1, phényl-3 propyne-2 ol-1, méthyl-4 pentène-4 yne-2 ol-1, phényl-5 pentadiyne-2,4 ol-1 et decadiyne-2,4 ol-1 sont présentés respectivement sur Tableaux 2-6.

Les allyl-2 heptène-2 ol-1 *E*, allyl-2 phényl-4 butène-2 ol-1 *E* et triméthylsilyl-3 allyl-2 propène-2 ol-1 *E* ont été préparés respectivement par action du bromure d'allylmagnésium sur les alcools: heptyne-2 ol-1, phényl-4 butyne-2 ol-1 et triméthylsilyl-3 propyne-2 ol-1.

Allyl-2 heptène-2 ol-1 *E*. Durée de réaction: 18 h à 20°C; rdt. 73%; Eb. 70-72°C/2 mmHg. RMN δ (ppm): 6.08-5.75 (m, 4H), 3.86 (s, 2H), 2.77 (d, 2H), 2.02 (m, 2H), 1.60-0.80 (m, 7H).

Allyl-2 phényl-4 butène-2 ol-1 *E*. Durée de réaction: 48 h à 20°C; rdt. 40%; Eb. 125°C/0.8 mmHg. RMN δ (ppm): 7.03 (s, 5H), 6.05-5.75 (m, 4H), 3.85 (s, 2H), 3.27 (d, 2H), 2.83 (d, 2H).

Allyl-2 triméthylsilyl-3 propène-2 ol-1 *E*. Durée de réaction: 15 h à 20°C; rdt. 75%; Eb. 113-115°C/25 mmHg. RMN δ (ppm): 6.02-5.75 (m, 4H), 3.88 (s, 2H), 2.85 (m, 2H), 0.12 (s, 9H).

TABLEAU 4

RESULTATS DES REACTIONS DES ORGANOMAGNESIENS AVEC LE PHENYL-3 PROPYNE-2 OL-1 ($\text{PhC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$)

RMgX	Durée (h)	Produit	Eb. (°C/mmHg) (rdt. (%))	Caractéristiques RMN ^1H (δ , ppm)
MeMgBr	20	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Me} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ ^a	151-156/25 (58)	Ph 7.08 s =CH 6.38 m; CH ₂ O 4.03 s, CH ₃ : 1.78 d J (=CH-CH ₃) 1.6 Hz
EtMgBr	3	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	110-115/2 (70)	Ph 7.08 s =CH 6.40 m; CH ₂ O 4.12 d; CH ₂ 2.26 q J (=CH-CH ₂ O) 1.1 Hz
i-PrMgBr	3	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	141-146/4 (60)	Ph 7.10 s =CH 6.48 s; CH ₂ O 4.21 s; -CH 3.07 m
t-BuMgCl	24	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	120-125/1 (55)	Ph 7.05 s =CH 6.63 s; CH ₂ O 4.20 s; CH ₃ 0.96 s
allylMgBr	2	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ (1)	108/0.2 (77)	Ph 7.15 s =CH 6.61 s; CH ₂ O 4.12 s; CH ₂ (1) 2.94 s
PhMgBr	48	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Ph} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ ^a	154/1 (55)	Ph 6.90 s et 7.08 s =CH 6.56 t; CH ₂ O 4.23 d J (=CH-CH ₂ O) 1.3 Hz
PhCH ₂ MgBr	24	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_2\text{Ph} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	125/0.3 (78)	=CH 6.65 s; CH ₂ O 3.94 s; CH ₂ 3.56 s

^a Les composés deutériés correspondants ont été isolés avec un taux de deutériation supérieur à 95%.

Alcools secondaires et tertiaires

Phényl-4 butène-3 ol-2 *E*. Obtenu par action du bromure de phénylmagnésium sur le butyne-3 ol-2 après 4 h d'agitation à 0°C. Rdt. 35%; Eb. 80°C/0.2 mmHg. RMN δ (ppm): 7.10 (m, 5H), 6.41 (d, 1H), 6.02 (q, 1H), 4.30 (m, 1H), 1.25 (d, 3H).

Phényl-1 butadiène-1,2. Obtenu par la même réaction après 24 h à 0°C. Rdt. 38%; Eb. 96°C/25 mmHg. RMN δ (ppm): 7.05 (s, 5H), 5.96 (m, 1H), 5.38 (m, 1H), 1.78 (m, 3H).

Phényl-4 hexadiène-2,3. Préparé par action du bromure d'éthylmagnésium sur le phényl-4 butyne-3 ol-2 après 24 h à 20°C. Rdt. 28%; Eb. 81°C/2 mmHg. RMN δ (ppm): 7.15 (m, 5H), 5.37 (m, 1H), 2.37 (m, 2H), 1.74 (d, 3H), 1.10 (t, 3H).

Diphényl-3,4 butène-3 ol-2 *E*. Obtenu par action du bromure de phénylmagnésium sur le phényl-4 butyne-3 ol-2 après 24 h à 0°C. Rdt. 22%; Eb. 123°C/0.2 mmHg. RMN δ (ppm): 7.08 (m, 10H), 6.51 (s, 1H), 4.46 (q, 1H), 1.17 (d, 3H).

Phényl-1 méthyl-3 butadiène-1,2 (I) et méthyl-2 phényl-4 butène-3 ol-2 *E* (II). Préparés par action du bromure de phénylmagnésium sur le méthyl-2 butyne-3 ol-2 après 24 h à 20°C. I: rdt. 37%, Eb. 108°C/25 mmHg. RMN δ (ppm):

TABLEAU 5

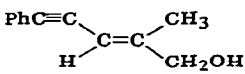
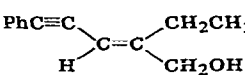
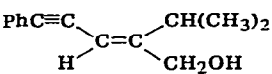
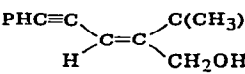
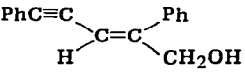
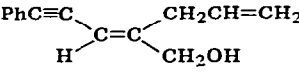
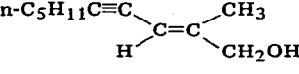
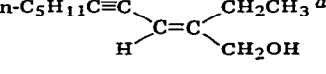
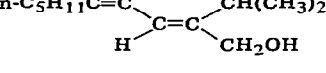
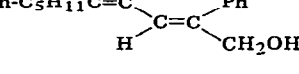
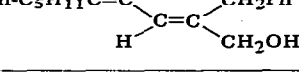
RESULTATS DES REACTIONS DES ORGANOMAGNESIENS AVEC LE METHYL-4 PENTENE-4 YNE-2 OL-1 ($H_2C=C(Me)C\equiv CCH_2OH$)

RMgBr	Durée (h)	Produit	Eb. (°C mmHg) (rdt. (%))	Caractéristiques RMN 1H (δ , ppm)
Me	20	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	86/25 (86)	=CH 5.81 s =CH ₂ 4.90 m et 4.77 m; CH ₂ O 3.91 s
Et	40	$\begin{array}{c} \text{(1)} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	107/25 (54)	=CH 5.78 s =CH ₂ 4.84 m et 4.75 m; CH ₂ O 3.98 s; CH ₂ 2.24 q; CH ₃ 1.83 m (1)
i-Pr	20	$\begin{array}{c} \text{(1)} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	128/25 (48)	=CH 5.73 s =CH ₂ 4.80 m et 4.75 m; CH ₂ O 4.00 s; CH 3.08 m; CH ₃ 1.78 m (1)
Ph	24	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{Ph} \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	94/4	Ph 7.07 s =CH 6.13 s; =CH ₂ 4.74 m; CH ₂ O 4.05; CH ₃ 1.37 m
allyl	18	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	115/25 (47)	=CH 5.90 s CH ₂ O 3.93 s; CH ₂ 2.94 m CH ₃ 1.83 s

^a Il se forme, en outre, 4% d'un alcool isomère et 7% de triméthyl-4,4,5 isopropyl-3 hexadiène-1,2 (identification par spectrométrie de masse)

TABLEAU 6

RESULTATS DES REACTIONS DES ORGANOMAGNESIENS AVEC LES PHENYL-5 PENTADIYNE-2,4 OL-1 (Ph(C≡C)₂CH₂OH) ET DECADIYNE-2,4 OL-1 (C₅H₁₁(C≡C)₂CH₂OH).

R	R'MgX	Durée (h)	Produit	Rdt. (%)	Caractéristiques RMN ¹ H (δ, ppm)
Ph	MeMgBr	2		47	Ph 7.25 =CH 5.73 q; CH ₂ O 4.04 s; CH ₃ 1.94 d J(=CH-CH ₃) 1 Hz
Ph	EtMgBr	0.5		51	Ph 7.24 =CH 5.71 s; CH ₂ O 4.06 s; CH ₂ 2.38 q
Ph	iPrMgBr	0.5		78	PH 7.22 =CH 5.93 s; CH ₂ O 4.18 s; CH 3.21 m
Ph	PhMgBr	4		69	Ph 7.18 =CH 6.02 s; CH ₂ O 4.18 s; CH ₃ 1.33 s
Ph	PhMgBr	0.5		60	Ph 7.15 =CH 6.08 t; CH ₂ O 4.33 d J(=CH-CH ₂ O) 1.2 Hz
Ph	allylMgBr	0.5		56	Ph 7.35 =CH 5.87 s; CH ₂ O 4.15 s; CH ₂ 3.15 m
n-C ₅ H ₁₁	MeMgBr	24		70	=CH 5.38 s; CH ₂ O 3.93 s; CH ₃ 1.81 s
n-C ₅ H ₁₁	EtMgBr	2		51	=CH 5.41 s; CH ₂ O 3.98 s
n-C ₅ H ₁₁	iPrMgBr	0.5		78	=CH 5.40 s; CH ₂ O 4.05 s; CH 3.05 m
n-C ₅ H ₁₁	PhMgBr	0.5		60	=CH 5.68 s; CH ₂ O 4.12
n-C ₅ H ₁₁	PhCH ₂ MgBr	0.5		73	=CH 5.60 s; CH ₂ O 3.88 s; CH ₂ 3.57 s

^a On isole également 5% d'éthyl-3 décène-2 yne-4 ol-1: RMN ¹H: =CH 5.67 t; CH₂O 4.17 d.

7.03 (s, 5H), 5.80 (m, 1H), 1.78 (d, 6H). II: rdt. 17%, Eb. 80°C/0.3 mmHg.
RMN δ(ppm): 7.10 (m, 5H), 6.45 (d, 1H), 6.06 (d, 1H), 1.32 (s, 6H).

Remerciements

Les auteurs remercient la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique pour son aide financière.

Bibliographie

- 1 J.G. Duboudin et B. Jousseume, J. Organometal. Chem., 162 (1978) 209.
- 2 L.I. Olson et A. Claesson, Tetrahedron Lett., (1974) 2161.

- 3 Y. Frangin, E. Favre et M. Gaudemar, C.R. Acad. Sci. Paris, C, 282 (1976) 277.
- 4 M.T. Bertrand, G. Courtois et L. Miginiac, Tetrahedron Lett., (1974) 1945.
- 5 J.F. Normant, A. Alexakis et J. Villieras, J. Organometal. Chem., 57 (1973) C99.
- 6 H.G. Richey et F.W. von Rein, J. Organometal. Chem., 20 (1969) P32.
- 7 B. Mauzé, J. Organometal. Chem., 134 (1977) 1.
- 8 J.G. Duboudin et B. Jousseau, J. Organometal. Chem., 96 (1975) C47.
- 9 M. Cherest, H. Felkin, C. Frajerman, C. Lion, G. Roussi et G. Swierczewski, Tetrahedron Lett., (1966) 875.
- 10 J.K. Crandall et F. Collonges, J. Org. Chem., 41 (1976) 4089.
- 11 J.G. Duboudin et B. Jousseau, Syn. Comm., sous presse.
- 12 J.F. Normant, A. Alexakis et J. Villieras, J. Mol. Cat., 1 (1975) 43.
- 13 J.G. Duboudin, B. Jousseau, A. Alexakis, G. Cahiez, J. Villieras et J.F. Normant, C.R. Acad. Sci. Paris, 285 (1977) 29.
- 14 G.M. Whitesides, E.R. Stedronsky, C.P. Casey et J. Sanfilippo, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 1426.
- 15 W. Wada, M. Tamura et J. Kochi, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 6656.
- 16 V.O. Parker, L.M. Piette, R.M. Salinger et C.R. Noller, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 1426.
- 17 G. Charlot, Chimie Analytique Quantitative, tome II, Masson et Cie, Paris, 1974, p. 403.
- 18 V.F. Mironov et N.G. Maksimova, Chem. Abstr., 55 (1961) 14297.
- 19 G. Dupont, R. Dulou et G. Lefebvre, Bull. Soc. Chim. Fr., (1957) 816.
- 20 W. Chodkiewicz, Ann. Chim., 2 (1957) 819.