

Journal of Organometallic Chemistry, 440 (1992) 249–261
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22794

Etude de la fixation du groupe tertiaire *gem*-diméthylpropynyle $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2$ par voie organométallique; applications

F. Barbot et Ph. Miginiac

*Laboratoire de Chimie des Organométalliques, associé au CNRS (UA 574), Université de Poitiers,
 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)*

(Reçu le 18 février 1992)

Abstract

Organometallics $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CHM}$ ($\text{M} = \text{MgBr}, \text{Al}_{2/3}\text{Br}, \text{ZnBr}$) are easily prepared from the tertiary bromide $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Br})\text{C}\equiv\text{CH}$. They often react to give only acetylenic products but, with some reagents, a mixture of acetylenic and allenic compounds is obtained.

Résumé

Les organométalliques $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CHM}$ ($\text{M} = \text{MgBr}, \text{Al}_{2/3}\text{Br}, \text{ZnBr}$) sont facilement préparés à partir du bromure tertiaire $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Br})\text{C}\equiv\text{CH}$. Leurs réactions conduisent souvent à des produits purement acétyléniques, mais on obtient parfois un mélange de produits acétylénique et allénique.

Introduction

A priori on pouvait craindre que la préparation d'un dérivé métallique d'un halogénure $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{X})\text{C}\equiv\text{CH}$ ne soit fortement concurrencée par une réaction de duplication liée à la mobilité de l'atome d'halogène tertiaire.

En pratique, le chlorure $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Cl})\text{C}\equiv\text{CH}$ n'attaque pas le magnésium dans l'éther; par contre, dans le tétrahydrofurane (THF), à 40°C, il y a bien une attaque du métal mais aucun produit défini ne peut être isolé après réaction avec un dérivé carbonyle [1].

Dans le cas du bromure $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Br})\text{C}\equiv\text{CH}$, la littérature fait état de la préparation du magnésien dans l'éther [2] et de l'aluminique dans le THF [3,4].

Dans ce mémoire, nous montrons qu'il est également possible de préparer un dérivé aluminique au sein de l'éther et un dérivé zincique au sein du THF.

Correspondence to: Prof. Ph. Miginiac.

Tableau I

Réactions d'addition de dérivés $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CHM}$ sur des composés carbonyles

Essai	M ^a	Composé carbonyle	Produits formés	Rdt. (%)	Eb. (°C/torr)
1	$\text{Al}_{2/3}\text{Br}^b$	$(\text{CH}_2\text{O})_n/60^\circ\text{C}$	$\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$ (1)	55 ^c	66/70
2	ZnBr	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$	$\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{CHOHCH}(\text{CH}_3)_2$ (2)	57	63/21
3	MgBr	${}^n\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	$\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{CHOHCH}(\text{CH}_3) {}^n\text{C}_3\text{H}_7$ (3)	76	35/0.01
4	$\text{Al}_{2/3}\text{Br}$	$(\text{CH}_2)_5\text{C}=\text{O}$	$\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2)_5$ (4)	86	54/0.05
5	MgBr	HCOOCH_3	$\left\{ \begin{array}{l} [\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2]\text{CHOH}$ (5, 70%) \\ [\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2]\text{CHOCHO} (6, 30%) \end{array} \right.	48 ^d	
6	$\text{Al}_{2/3}\text{Br}$	HCOOCH_3	$[\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2]\text{CHOH}$ (5)	80	71/10
7	MgBr	$\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHCH}_3$	$\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (8)	42 ^e	
8	$\text{Al}_{2/3}\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHCH}_3$	$\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (8)	52	28/0.04
9	MgBr	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (9)	59	82/0.03

^a Sauf indication contraire, solvant éther pour M = MgBr ou $\text{Al}_{2/3}\text{Br}$ et THF pour M = ZnBr. ^b Aluminiqne préparé dans le THF. ^c Pur à 95%. ^d Rendement global en alcool 5 après réduction du mélange 5/6 par LiAlH_4 . ^e Contient 10% de l'isomère allénique $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CHC}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3$.

Tableau 2
Réactions de substitution de dérivés $(CH_3)_2C=C=CHM$

Essai	M ^a	Réactifs	Produits formés	Rdt. (%)	Eb. (°C./torr)
1	Al _{2/3} Br	HC(OC ₂ H ₅) ₂ OC ₆ H ₅	HC=CC(CH ₃) ₂ CH(OC ₂ H ₅) ₂ (10)	80	55/18
2	Al _{2/3} Br	C ₆ H ₅ CH(OCCH ₃) ₂	HC=CC(CH ₃) ₂ CH(OCCH ₃) ₂ C ₆ H ₅ (12) { HC=CC(CH ₃) ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ (13, 87%) (CH ₃) ₂ C=C=CHCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ (14, 13%)	85 65	56/0.07
3	MgBr	ⁿ C ₄ H ₉ OCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	{ HC=CC(CH ₃) ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ (13, 40%) (CH ₃) ₂ C=C=CHCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ (14, 60%)	64	58-66/15
4	Al _{2/3} Br	ⁿ C ₄ H ₉ OCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	{ HC=CC(CH ₃) ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ (13, 75%) (CH ₃) ₂ C=C=CHCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ (14, 25%)	78	
5	ZnBr	ⁿ C ₄ H ₉ OCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	{ HC=CC(CH ₃) ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ (15, 50%) (CH ₃) ₂ C=C=CHCH ₂ N(CH ₃) ₂ (16, 50%)	48	37-46/20
6	Al _{2/3} Br	CH ₂ =N ⁺ (CH ₃) ₂ , I ⁻	HC=CC(CH ₃) ₂ CH ₂ NH ₂ (17) HC=CC(CH ₃) ₂ CH ₂ NH ₂ (17) HC=CC(CH ₃) ₂ CH ₂ NH ₂ (17) HC=CC(CH ₃) ₂ CH ₂ NH ₂ (17)	76 ^b 78 ^b 52 47	49/75
7	MgBr	ⁿ C ₄ H ₉ OCH ₂ N ⁺ Si(CH ₃) ₃ 1/2	{ HC=CC(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₃ (18, 40%) (CH ₃) ₂ C=C=CHSi(CH ₃) ₃ (19, 60%)	40	92-115/760
8	Al _{2/3} Br	ⁿ C ₄ H ₉ OCH ₂ N ⁺ Si(CH ₃) ₃ 1/2	{ HC=CC(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₃ (18, 20%) (CH ₃) ₂ C=C=CHSi(CH ₃) ₃ (19, 80%)	35	
9	MgBr	C ₆ H ₅ CH ₂ OCH ₂ N ⁺ Si(CH ₃) ₃ 1/2	{ HC=CC(CH ₃) ₂ CH(OC ₂ H ₅)CH ₂ Br (20, 93%) (CH ₃) ₂ C=C=CHCH(OC ₂ H ₅)CH ₂ Br (21, 7%)	72	27-28/0.05
10	Al _{2/3} Br	C ₆ H ₅ CH ₂ OCH ₂ N ⁺ Si(CH ₃) ₃ 1/2			
11	MgBr	(CH ₃) ₃ SiCl			
12	ZnBr	(CH ₃) ₃ SiCl			
13	MgBr	C ₂ H ₅ OCHBrCH ₂ Br			

^a Solvant: éther pour M = MgBr et Al_{2/3}Br; THF pour M = ZnBr. ^b Contient environ 10% de ⁿC₄H₉OH.

En traitant le mélange 5/6 par LiAlH_4 , nous avons pu obtenir le seul alcool 5. A noter (essai 6) qu'à partir de l'aluminique **B** la réaction parasite de transestérification n'intervient pas: seul l'alcool 5 prend naissance (Rdt. 80%). Une oxydation chromique de l'alcool 5 permet d'accéder facilement à la cétone encombrée 7:



(7, Rdt. 72%)

Dérivés carbonylés α -éthyléniques

Avec de tels composés on peut envisager la possibilité d'additions 1, 2 et/ou 1, 4. A partir de la cétone $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHCH}_3$ et des métalliques **A** et **B** on obtient (essais 7, 8) uniquement l'alcool β -acétylénique **8** résultant d'une addition 1, 2, en même temps qu'une trace d'isomère allénique dans le cas du magnésien **A**:



(8, Rdt. 42-52%)

Par contre, à partir de l'amide $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ et du magnésien **A** il se forme (essai 9) uniquement l'amide γ -allénique **9** résultant d'une addition 1, 4:



(9, Rdt. 59%)

Ces résultats sont analogues à ceux observés à partir du magnésien du bromo-1 propyne-2 [7-9]. A noter qu'aucune réaction n'a lieu entre l'amide α -éthylénique et les métalliques **B** et **C**.

Réactions de substitution (Tableau 2)

Orthoester et acétal

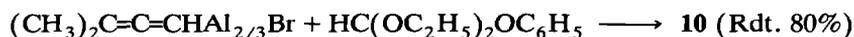
Selon la littérature [2], l'action du magnésien **A** sur l'orthométhanoate de triéthyle conduit à un mélange d'acétal β -acétylénique **10** et d'acétal α -allénique **11**:



(10)

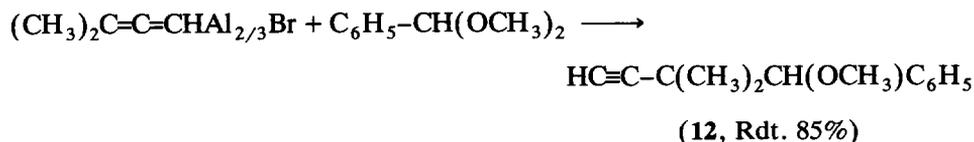
(11)

Nous avons constaté que l'action de l'aluminique **B** sur l'orthométhanoate mixte $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_6\text{H}_5$ [10-12] conduit au seul acétal acétylénique **10** (essai 1):



Nous avons pris soin de réaliser cette réaction à -78°C car, à température plus élevée, l'acétal **10** aurait aussitôt été attaqué par l'aluminique pour conduire à un éther [13].

De même, l'action de l'aluminique **B** sur l'acétal $C_6H_5CH(OCH_3)_2$ fournit, à température ambiante, uniquement l'éther β -acétylénique **12** (essai 2) [13]:

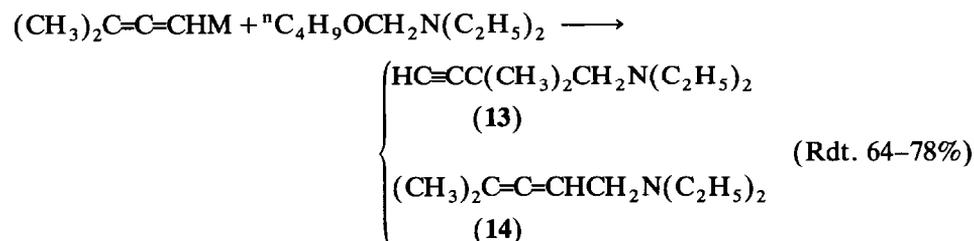


gem-Aminoéthers et sel d'iminium

Il est possible de préparer des amines par voie organométallique à partir de *gem*-aminoéthers [14] ou de sels d'iminium [15,16]:



A partir du *gem*-aminoéther ${}^nC_4H_9OCH_2N(C_2H_5)_2$ nous avons obtenu, quel que soit le métallique utilisé (essais 3-5), un mélange d'amines β -acétylénique **13** et α -allénique **14**:

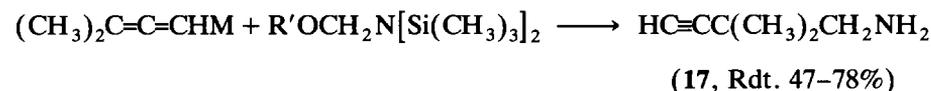


Nous avons également obtenu un mélange d'amines acétylénique **15** et allénique **16** à partir de l'aluminique **B** et du sel d'Eschenmoser (essai 6).

Nous avons ensuite envisagé l'emploi d'un *gem*-aminoéther porteur de deux groupements $Si(CH_3)_3$ sur l'atome d'azote. On sait [17-19] que l'action d'un organométallique sur ce type de composé peut conduire à une amine primaire:



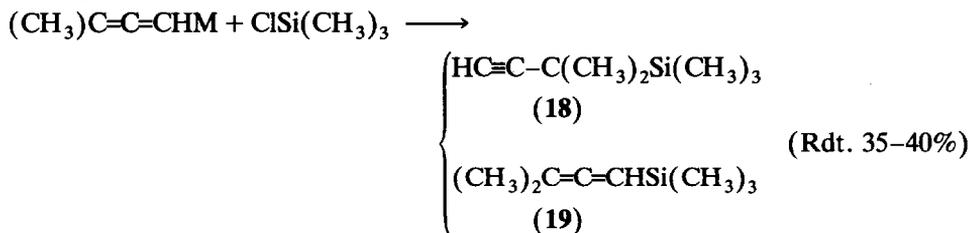
Nous avons constaté qu'à partir des métalliques **A** et **B** et des dérivés ${}^nC_4H_9OCH_2N[Si(CH_3)_3]_2$ et $C_6H_5CH_2OCH_2N[Si(CH_3)_3]_2$ (essais 7-10), seule apparaît l'amine β -acétylénique **17**:



Ce résultat correspond à une réaction des métalliques par leur atome de carbone le plus encombré. Il semblerait donc, contre toute attente, qu'un groupement $N[Si(CH_3)_3]_2$ soit moins encombrant qu'un groupement $N(C_2H_5)_2$. Cette hypothèse tient compte du fait qu'une liaison N-Si (0.174 nm) est plus longue qu'une liaison N-C (0.147 nm) [20]. C'est d'ailleurs le même type d'hypothèse qui a été proposé pour expliquer que le chlorométhyltriméthylsilane $(CH_3)_3SiCH_2Cl$ (Si-C 0.188 nm) est plus réactif que le chlorure de néopentyle $(CH_3)_3CCH_2Cl$ (C-C 0.154 nm) vis-à-vis de l'iodure de sodium dans l'acétone [21].

Dérivés halogénés

Triméthylchlorosilane. À partir des métalliques A et C il y a formation d'un mélange des deux silanes isomères **18** et **19** (essais 11, 12):



Ether-oxyde $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCHBrCH}_2\text{Br}$. L'action d'un organométallique sur un éther-oxyde α,β -dihalogéné conduit à un éther-oxyde β -halogéné; ce dernier, en présence de zinc, subit une réaction d'élimination avec formation d'un composé éthylénique [22]:



Cette suite réactionnelle est particulièrement intéressante lorsque l'organo-métallique est insaturé puisqu'on aboutit alors à un composé polyinsaturé.

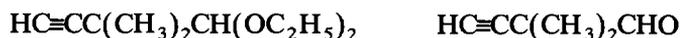
A partir du magnésien A et de ${}^m\text{C}_4\text{H}_9\text{OCHBrCH}_2\text{Br}$ (essai 13), nous avons obtenu (Rdt. 72%) un mélange renfermant une majorité de l'éther β -acétylénique **20** à côté d'une minorité de l'éther α -allénique **21**. En présence de zinc et au sein du diméthylsulfoxyde, ce mélange nous a permis d'obtenir l'ényne **22** pur [23]; il est vraisemblable qu'au cours de ce traitement l'éther allénique **21** a été polymérisé.



(**22**, Rdt. 66%)

Préparation de l'aldéhyde $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$

Malgré de nombreux essais, il ne nous a pas été possible de passer de l'acétal **10** à l'aldéhyde **23** dans de bonnes conditions:

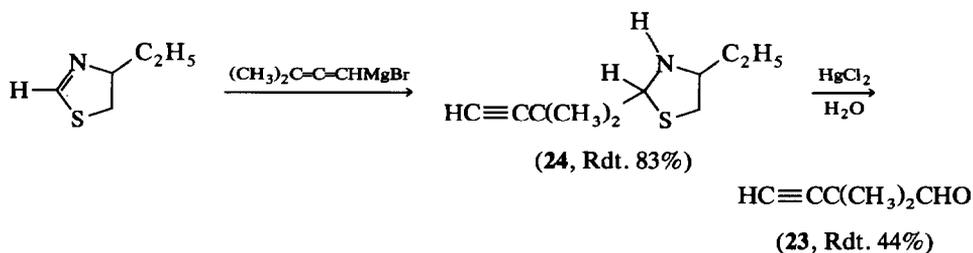


(**10**)

(**23**)

En particulier, le traitement de l'acétal **10** par un mélange HCOOH /pentane [24] conduit à un mélange inséparable de l'aldéhyde **23** et de méthanoate d'éthyle.

Nous sommes cependant parvenus à préparer cet aldéhyde à l'aide de la suite réactionnelle ci-dessous qui utilise une méthode récemment mise au point pour préparer des aldéhydes β -éthyléniques α,α -disubstitués à partir d'halogénures allyliques [25]:



Conclusion

Les métalliques $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CHM}$ ($\text{M} = \text{MgBr}, \text{Al}_{2/3}\text{Br}, \text{ZnBr}$) sont faciles à préparer à partir du bromure $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Br})\text{C}\equiv\text{CH}$; ils permettent de réaliser de nombreuses réactions d'addition conduisant généralement à des produits purement acétyléniques. Par contre, lors de réactions de substitution, seuls quelques substrats (orthométhanoate, acétal, *gem*-aminoéthers *N*-bis-triméthylsilylés) conduisent uniquement aux dérivés acétyléniques [40*].

Partie expérimentale

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées sur un appareil GC 121 MB Delsi (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes analytiques de 2 m (diamètre 0.63 cm) à remplissage soit 20% SE 30 soit 20% Carbowax 20 M sur Chromosorb W ou sur un appareil Aerograph 90 P3 (même type de détecteur) équipé d'une colonne préparative de 3 m (diamètre 0.95 cm) à remplissage 20% SE 30.

Les spectres IR ont été enregistrés sur les produits à l'état pur entre lames de chlorure de sodium avec un appareil IR 4240 Beckman; intensité des bandes: F forte, m moyenne, f faible, tf très faible.

Les spectres RMN ont été enregistrés soit en solution dans CCl_4 à 60 MHz sur un appareil Perkin-Elmer R 24A soit en solution dans CDCl_3 sur un appareil JEOL EX90 aux fréquences respectives de 89.5 (^1H) et 22.5 MHz (^{13}C). Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport à la référence interne (^1H : tétraméthylsilane, $\delta = 0$; ^{13}C : deutérochloroforme, $\delta = 77.0$). Les déterminations et attributions ont été faites grâce aux techniques DEPT, INEPT-NON et SEL. Les produits nouveaux ont donné des résultats analytiques correspondant à la formule à $\pm 0.3\%$ près.

L'éther et le THF utilisés ont été préalablement séchés et désoxygénés par distillation sur benzophénone-sodium.

Préparation des réactifs

Les composés suivants ont été obtenus selon la littérature: $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ [26]; $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_6\text{H}_5$ [10]; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ [27]; $\text{BrCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}$ [28]; $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [29]; $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$ [30]; $^{14}\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [31]; $^{14}\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{Cl}$ [27]; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$ [32]; $^{14}\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ [33]; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ [33]; 4-éthyl-4,5-dihydrothiazole [34]; le sel d'Eschenmoser est un produit commercial.

Préparation des organométalliques

Cas du magnésien A. A une suspension de magnésium broyé (0.205 mol, 5.0 g) dans l'éther désoxygéné (10 mL), on ajoute 0.1 g de chlorure mercurique. Après 15 min d'agitation à température ambiante, la réaction est amorcée par addition de quelques gouttes de bromure pur. Le milieu est ensuite maintenu à $20^\circ\text{C} \leq T \leq 25^\circ\text{C}$ (bain d'eau) et le reste du bromure (14.7 g soit 0.1 mol au total) dilué dans l'éther

* Les numéros de référence pourvus d'un astérisque réfèrent aux notes explicatives dans la liste bibliographique.

(40 mL) est additionné lentement en 4 h. La réaction est terminée par un chauffage au reflux (1 h).

Cas de l'aluminique B. Une suspension dans 10 mL d'éther de 0.074 mol (2.0 g) d'aluminium en grenaille amalgamé par 0.1 g de chlorure mercurique est chauffée au reflux pendant 30 min. L'addition de quelques gouttes de bromure pur amorce immédiatement la réaction. On ajoute ensuite en 2 h, à léger reflux, la solution formée par le reste de l'halogénure (0.1 mol, 14.7 g en tout) dans 40 mL d'éther désoxygéné. On termine par un chauffage de 2 h au reflux.

Cas du zincique C. On additionne 0.5 mL de bromure pur à une suspension de 0.153 mol (10.0 g) de zinc en poudre dans 10 mL de THF. La réaction s'amorce par chauffage au reflux. On refroidit alors à $T \leq -10^{\circ}\text{C}$ (glace-sel) et ajoute lentement (4 h) le reste de l'halogénure (0.1 mol, 14.7 g au total) en solution dans 50 mL de THF désoxygéné. On maintient à -10°C , sous agitation, pendant 2 h avant utilisation.

Mode opératoire général

Les organométalliques A, B et C sont préparés comme indiqué plus haut.

Après décantation du métal en excès, on condense 0.04 mol de réactif (0.02 mol dans le cas du méthanoate de méthyle). Selon le réactif utilisé, la réaction est réalisée dans l'une des quatre conditions expérimentales suivantes:

C1: réaction à -10°C , puis 15 h à température ambiante;

C2: réaction à 0°C , puis 15 h à température ambiante;

C3: réaction à température ambiante, puis 5 h à reflux;

C4: réaction au reflux, puis 5 h à reflux.

Pour chaque composé obtenu, nous préciserons la manière de procéder en mentionnant simplement l'un des quatre sigles. En fin de réaction, on traite le mélange réactionnel obtenu à partir du magnésien par 150 mL d'une solution glacée saturée de chlorure d'ammonium celui formé à partir de l'aluminique par 150 mL d'eau en prenant soin de laver les phases organiques obtenues par 2×50 mL d'une solution de soude 5 M et celui résultant de l'action du zincique par 150 mL d'une solution ammoniacale à 20%. Après extraction à l'éther (4×50 mL) et séchage (K_2CO_3 pour les alcools, MgSO_4 pour les autres composés), l'éther est évaporé et le produit distillé en utilisant, soit un bain d'eau, soit un bain d'huile, pour éviter toute surchauffe.

Remarque: les amines ont été obtenues par chlorhydratation de la phase organique suivie d'un traitement par une solution de soude 5 M. La présence d'une faible quantité de ${}^n\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ dans les manipulations réalisées à partir de ${}^n\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ s'explique par le passage d'un peu de ${}^n\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ dans la phase aqueuse acide et par l'impossibilité de séparer par distillation cet alcool de l'amine attendue.

Caractéristiques des composés obtenus

N.B.: tous les composés ayant le groupement $\text{HC}\equiv\text{C}$ présentent en infrarouge les bandes suivantes: 3310F, 2120tf, 625tF.

$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$ (1) (C4). IR: 3480 tF (OH); RMN ${}^1\text{H}$: 3.42 (s, 2H, CH_2); 3.05 (s, 1H, OH); 2.17 (s, 1H, $\text{HC}\equiv$); 1.22 (s, 6H, CH_3). RMN ${}^{13}\text{C}$: 89.5 ($\equiv\text{C}$); 71.1 (C-O); 69.3 ($\text{HC}\equiv$); 33.7 ($\equiv\text{C}-\text{C}$); 25.1 (CH_3).

$HC\equiv CC(CH_3)_2CHOHCH(CH_3)_2$ (2) (C1). IR: 3470tF (OH); RMN 1H : 3.13 (d, 1H, CH-O, J 2.8 Hz); 2.19 (s, 1H, HC \equiv); 2.02 (d.hept., 1H, CH, J 2.8, J' 7.0 Hz); 1.37 (s, 1H, OH); 1.30 et 1.23 (2s, 6H, $(CH_3)_2C$); 1.04 et 0.97 (2d, 6H, $(CH_3)_2CH$, J' 7.0 Hz) (diastéréotopie). RMN ^{13}C : 89.4 ($\equiv C$); 81.3 (HC-O); 71.03 (HC \equiv); 36.6 ($(CH_3)_2C$); 29.7 (CH); 27.7 et 25.8 ($(CH_3)_2C$); 22.4 et 15.7 ($(CH_3)_2CH$) (diastéréotopie) [35].

$HC\equiv CC(CH_3)_2CHOHCH(CH_3)^n C_3H_7$ (3) (C1). IR: 3560m (OH libre); 3480tF (OH associé); RMN 1H : 3.0–3.4 (m, 1H, CH-O); 2.1 (s, 1H, HC \equiv); 1.7 (s élargi, 1H, OH); 1.20 et 1.25 (2s, 6H, $(CH_3)_2C$); 1.1–1.8 (m, 5H, CH, CH_2); 0.8–1.2 (m, 6H, CH_3-CH et CH_3-CH_2).

$HC\equiv CC(CH_3)_2C(OH)^c$ (4) (C1). IR: 3560m (OH libre); 3470F (OH associé); RMN 1H : 2.15 (s, 1H, HC \equiv); 1.4–1.9 (m, 10H, $(CH_2)_5$); 1.23 (s, 7H, $(CH_3)_2C$ et OH). RMN ^{13}C : 90.4 ($\equiv C$); 73.8 (C-O); 69.8 (HC \equiv); 40.6 ($(CH_3)_2C$); 31.1 (C^a); 25.6 (C^c); 23.8 ($(CH_3)_2C$); 21.7 (C^b).

$[HC\equiv CC(CH_3)_2]_2CHOH$ (5) (C1). IR: 3560m (OH libre); 3480F (OH associé); RMN 1H : 3.23 (s, 1H, CH-O); 2.40 (s élargi, 1H, OH); 2.24 (s, 2H, HC \equiv); 1.43 et 1.39 (2s, 12H, $(CH_3)_2C$) (diastéréotopie). RMN ^{13}C : 89.8 ($\equiv C$); 80.9 (CH-O); 71.6 (HC \equiv); 37.1 ($(CH_3)_2C$); 28.4 et 27.0 ($(CH_3)_2C$) (diastéréotopie).

$[HC\equiv CC(CH_3)_2]_2CHOCHO$ (6). Produit résultant de la transestérification du formiate de méthyle par l'alcool 5. IR: 1725tF (C=O); 1170tF (C-O).

$HC\equiv CC(CH_3)_2COC(CH_3)_2C\equiv CH$ (7). Cette cétone a été obtenue par oxydation de l'alcool 5 par l'acide chromique en milieu biphasique eau-éther selon [37]. Eb. ($^{\circ}C$ /torr) 55/13. IR: 1710tF (C=O); RMN 1H : 2.48 (s, 2H, HC \equiv); 1.53 (s, 12H, $C(CH_3)_2$); RMN ^{13}C : 207.5 (C=O); 86.9 ($\equiv C$); 73.8 (HC \equiv); 42.7 ($C(CH_3)_2$); 28.2 (CH_3).

$HC\equiv CC(CH_3)_2C(OH)(CH_3)CH=CHCH_3$ (8) (C1). IR: 3490m (OH); 3030f, 1670tf, 970F (CH=CH *E*); RMN 1H : 5.6–5.8 (m, 2H, CH=CH); 2.2 (s, 1H, HC \equiv); 2.0 (s, 1H, OH); 1.7 (d, 3H, $CH_3-C=$, J 4.7 Hz); 1.3 (s, 3H, CH_3-C-O); 1.20 et 1.22 (2s, 6H, $(CH_3)_2C$) (diastéréotopie). RMN ^{13}C : 133.8 et 124.6 (C=C); 88.8 ($\equiv C$); 75.4 (C-O); 69.9 (HC \equiv); 40.0 ($(CH_3)_2C$); 24.2 et 24.5 ($(CH_3)_2C$) (diastéréotopie); 23.6 (CH_3-C-O); 17.6 ($CH_3-C=$).

Lors de l'action du magnésien A sur la cétone $CH_3COCH=CHCH_3$ on obtient un mélange renfermant 10% (chromatographie en phase gazeuse) de l'isomère allénique $(CH_3)_2C=C=CHC(OH)(CH_3)CH=CHCH_3$. Le spectre infra-rouge de ce mélange ne présente qu'une très faible bande d'absorption à 1960 cm^{-1} (C=C=CH) et ne présente aucune absorption entre 1690 et 1750 cm^{-1} , ce qui exclut toute addition en 1, 4. Le spectre RMN ^{13}C du mélange présente, outre les pics caractéristiques de l'alcool 8, les pics suivants (peu intenses) caractéristiques de l'enchaînement $(CH_3)_2C=C=CH$: 203.5 ($=C=$); 96.3 ($(CH_3)_2C=$); 88.9 ($=CH$); 20.4 ($(CH_3)_2C$).

$(CH_3)_2C=C=CHCH(CH_3)CH_2CON(C_2H_5)_2$ (9) (C2). IR: 1965f (HC=C=C) [36]; 1630tF (N-CO). RMN 1H : 4.6–5.1 (m, 1H, =CH); 3.15 (q, 4H, N- CH_2 , J 7 Hz); 2.25–3.0 (m, 1H, HC-C=); 1.9–2.2 (m, 2H, CH_2-CO); 1.65 (d, 6H, $(CH_3)_2C=$, J 3 Hz); 0.8–1.3 (m, 9H, CH_3-CH et N- CH_2-CH_3).

$HC\equiv CC(CH_3)_2CH(OC_2H_5)_2$ (10). Produit obtenu par réaction à $-78^{\circ}C$ entre l'aluminium B et l'orthométhanoate mixte; acétal décrit par [2], sauf RMN. RMN

^1H : 4.15 (s, 1H, CH-O); 3.25-4.0 (m, 4H, CH₂-O); 1.95 (s, 1H, HC≡); 1.15 (t, 6H, CH₃-CH₂); 1.12 (s, 6H, C(CH₃)₂).

(CH₃)₂C=C=CHCH(OC₂H₅)₂ (11). Produit décrit par [2].

HC≡CC(CH₃)₂CH(OCH₃)C₆H₅ (12) (C3). IR: 3100tf, 3040f, 830F, 800F (C₆H₅); 1105tF (C-O); RMN ^1H : 7.20-7.42 (m, 5H, C₆H₅); 3.91 (s, 1H, CH-O); 3.22 (s, 3H, CH₃O); 2.12 (s, 1H, HC≡); 1.26 et 1.15 (2s, 6H, (CH₃)₂C) (diastéréotopie). RMN ^{13}C : 139.9 (C arom.-C-O); 128.4, 127.6 et 127.4 (autres C arom.); 89.5 (CH-O); 89.3 (C≡); 69.8 (HC≡); 57.3 (CH₃-O); 36.5 (C(CH₃)₂); 25.9 et 25.8 ((CH₃)₂C) (diastéréotopie).

HC≡CC(CH₃)₂CH₂N(C₂H₅)₂ (13) (C2). Séparé par chromatographie en phase gazeuse. RMN ^1H : 2.55 (q, 4H, CH₂-CH₃, *J* 7 Hz); 2.28 (s, 2H, C-CH₂-N); 1.85 (s, 1H, HC≡); 1.1 (s, 6H, C(CH₃)₂); 0.90 (t, 6H, CH₃-CH₂, *J* 7 Hz).

(CH₃)₂C=C=CHCH₂N(C₂H₅)₂ (14) (C2). Séparé par chromatographie en phase gazeuse. IR: 1970m (C=C=CH); RMN ^1H : 4.5-5.0 (m, 1H, HC=); 2.95 (d, 2H, =C-CH₂, *J* 7 Hz); 2.6 (q, 4H, CH₂-CH₃, *J* 7 Hz); 1.70 (d, 6H, (CH₃)₂, *J* 3 Hz); 0.95 (t, 6H, CH₃-CH₂, *J* 7 Hz).

HC≡CC(CH₃)₂CH₂N(CH₃)₂ (15) (C3). Séparé par chromatographie en phase gazeuse. RMN ^1H : 2.25 (s, 6H, N(CH₃)₂); 2.15 (s, 2H, CH₂-N); 1.9 (s, 1H, HC≡); 1.15 (s, 6H, C(CH₃)₂).

(CH₃)₂C=C=CHCH₂N(CH₃)₂ (16) (C3). Séparé par chromatographie en phase gazeuse. IR: 1940m (C=C=CH); RMN ^1H : 4.55-5.0 (m, 1H, HC=); 2.8 (d, 2H, CH₂-N, *J* 7 Hz); 2.15 (s, 6H, N(CH₃)₂); 1.7 (d, 6H, (CH₃)₂, *J* 3 Hz).

HC≡CC(CH₃)₂CH₂NH₂ (17) (C2). IR: 3380m, 3240m, 1610m, large (NH₂); RMN ^1H : 2.57 (s, 2H, CH₂-N); 2.17 (s, 1H, HC≡); 1.89 (s, 2H, NH₂); 1.1 (s, 6H, C(CH₃)₂). RMN ^{13}C : 89.7 (≡C); 68.8 (HC≡); 53.0 (CH₂-N); 33.4 (C(CH₃)₂); 25.9 (C(CH₃)₂).

HC≡CC(CH₃)₂Si(CH₃)₃ (18) (C3). Séparé par chromatographie en phase gazeuse. IR: 1250F, 840tF Si(CH₃)₃; RMN ^1H : 1.8 (s, 1H, HC≡); 1.1 (s, 6H, C(CH₃)₂); 0.05 (s, 9H, Si(CH₃)₃) [36].

(CH₃)₂C=C=CHSi(CH₃)₃ (19) (C3). Séparé par chromatographie en phase gazeuse. IR: 1950F (C=C=CH), 1245F, 840F (Si(CH₃)₃); RMN ^1H : 4.6 (hept., 1H, HC=, *J* 3.6 Hz); 1.6 (d, 6H, (CH₃)₂, *J* 3.6 Hz); 0.05 (s, 9H, Si(CH₃)₃) [36].

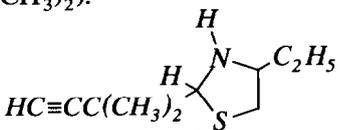
HC≡CC(CH₃)₂CH(OC₂H₅)CH₂Br (20) (C2). Séparé par chromatographie en phase gazeuse. IR: 1095tF (C-O); RMN ^1H : 3.1-4.2 (m, 5H, CH₂O-CH, CH₂Br); 2.1 (s, 1H, HC≡); 1.12 et 1.23 (2s, 6H, C(CH₃)₂); 1.15 (t, 3H, CH₃-CH₂, *J* 7 Hz).

(CH₃)₂C=C=CHCH(OC₂H₅)CH₂Br (21) (C2). Séparé par chromatographie en phase gazeuse. IR: 1930m (C=C=CH); 1090tF (C-O); RMN ^1H : 4.6-5.0 (m, 1H, HC=); 3.2-4.05 (m, 5H, CH₂O-CH, CH₂Br); 1.70 (d, 6H, (CH₃)₂, *J* 3 Hz); 1.2 (t, 3H, CH₃-CH₂, *J* 7 Hz).

HC≡CC(CH₃)₂ > C = C $\begin{matrix} H_a \\ H_b \end{matrix}$ (22). Ce carbure a été obtenu en traitant l'éther

α -bromé 20 (en mélange avec 7% de l'isomère 21) par du zinc au sein du DMSO selon [38]: le DMSO ayant un point d'ébullition plus élevé que celui du n-butanol, solvant utilisé d'ordinaire pour la réaction de Boord [39], il est possible, après l'action du zinc, de distiller directement le carbure attendu. Eb. (°C/torr) 63-65/760. IR: 3080m, 1635m, 990m, 910m (CH=CH₂); RMN ^1H : 5.65 (dd, 1H, H_c, *J*_{ac} 16.5, *J*_{bc} 9 Hz); 5.15 (dd, 1H, H_a, *J*_{ac} 16.5, *J*_{ab} 2 Hz); 4.85 (dd, 1H, H_b, *J*_{bc} 9, *J*_{ab} 2 Hz); 2.05 (s, 1H, HC≡); 1.25 (s, 6H, C(CH₃)₂).

$HC\equiv CC(CH_3)_2CHO$ (23). Eb. ($^{\circ}C/torr$) 48/110. IR: 1725tF (C=O); 2720m, 2820m (H-C=O); RMN 1H : 9.3 (s, 1H, CHO); 2.25 (s, 1H, HC \equiv); 1.25 (s, 6H, C(CH $_3$) $_2$).

 (24). Eb. ($^{\circ}C/torr$) 57/0.01. IR: 3270m (NH); RMN 1H : 4.0–4.5 (s large, 1H, N-CH-S); 2.2–3.75 (m, 3H, N-CH-CH $_2$ -S); 2.05 et 2.1 (2s, 1H, HC \equiv) (2 diastéréoisomères); 1.3–2.0 (m, 3H, CH $_2$ -CH $_3$ et NH); 1.25–1.55 (m, 6H, C(CH $_3$) $_2$); 0.8–1.3 (m, 3H, CH $_3$ -CH $_2$).

Bibliographie et notes

- 1 G.F. Hennion et C.V. Digiovanna, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 970.
- 2 Y. Pasternak, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 255 (1962) 1750; Y. Pasternak et J.C. Traynard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 356.
- 3 M. Prost, M. Urbain et R. Charlier, *Helv. Chim. Acta*, 49 (1966) 2370.
- 4 Pour une revue sur la préparation et la réactivité des dérivés métalliques d'halogénures primaires et secondaires α -acétyléniques voir: J.L. Moreau dans S. Patai (Ed.), *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, John Wiley, London, 1980, part 1, p. 363. Pour les dérivés aluminiques voir: F. Barbot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1984) II-83.
- 5 F. Gérard et Ph. Miginiac, *Synth. Commun.*, 6 (1976) 461.
- 6 H. Driguez et J.C. Traynard, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 267 (1968) 497.
- 7 J.L. Moreau, Y. Frangin et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 4511.
- 8 S.F. Karaev, A.K. Khabilova, I.A. Shikhiev et K.G. Gasanov, *Azerb. Khim. Zh.*, (1974) 62; *Chem. Abstr.*, 82 (1975) 155479e.
- 9 G. Daviaud et Ph. Miginiac, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 3251.
- 10 H. Stetter et E. Reske, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 643.
- 11 H. Stetter et H. Kuhlman, *Synthesis*, (1975) 379.
- 12 F. Barbot, L. Poncini, B. Randrianoelina et Ph. Miginiac, *J. Chem. Res. (S)*, (1981) 343; *J. Chem. Res. (M)*, (1981) 4016.
- 13 F. Barbot et Ph. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 170 (1979) 1.
- 14 G. Courtois, M. Harama et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 198 (1980) 1 et références citées.
- 15 G. Courtois, M. Harama et Ph. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 1 et références citées.
- 16 G. Courtois, M. Harama et Ph. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 275 et références citées.
- 17 T. Morimoto, T. Takahashi et M. Sekiya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 794.
- 18 H. Bestmann et G. Wölfel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 53.
- 19 G. Courtois, D. Mesnard, B. Dugué et L. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1987) 777.
- 20 E. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London, 1981, p. 4.
- 21 W.P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin, 1983, p. 1.
- 22 M. Schlosser, *Methoden der Organischen Chemie*, 4ème éd., G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1972, Vol. 5/1b, p. 212.
- 23 G. Peiffer, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 258 (1964) 3499.
- 24 F. Barbot et Ph. Miginiac, *Synthesis*, (1983) 651.
- 25 J. Laduranty, F. Barbot et Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1989) 850.
- 26 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2ème éd., Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 249. Le point d'ébullition indiqué est erroné: il faut lire: Eb. ($^{\circ}C/torr$) 43–44/105.
- 27 R. Mantione, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 4514.
- 28 A. Roedig, *Methoden der Organischen Chemie*, 4ème éd., G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1960, Vol. 5/4, p. 59.
- 29 E.T. McCabe, W.F. Barthel, S.I. Gertler et S.A. Hall, *J. Org. Chem.*, 19 (1954) 493.
- 30 H.O. House, D.D. Traficante et R.E. Evans, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 348.
- 31 L. Miginiac et B. Mauzé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 2544.
- 32 *Organic Syntheses*, Coll. Vol. VI, John Wiley, New York, p. 101.
- 33 H.J. Bestman, G. Wölfel et K. Merderer, *Synthesis*, (1987) 848.
- 34 J. Laduranty, F. Barbot et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 335 (1987) 283 et références citées.

- 35 E. Breitmaier et W. Voelter, *Carbon 13 NMR Spectroscopy*, 3ème éd., VCH, Weinheim, 1987, p. 206–207.
- 36 B. Benneteau, J.P. Pillot, J. Dunogues et R. Calas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 1094.
- 37 H.C. Brown, C.P. Garg et K.-T. Liu, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 387.
- 38 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971, p. 135.
- 39 *Organic Syntheses*, Coll. Vol. IV, John Wiley, New York, p. 748.
- 40 Une partie de ce travail a été effectué avec la collaboration technique de Melle J. Laduranty que nous remercions vivement.