

Ces résultats sont, à la précision des dosages près ($\pm 1\%$), identiques à ceux que nous avons précédemment obtenus avec les cuprates lithiques (A, B)⁹ et très différents de celui relatif à l'action du bromure de phénylmagnésium (addition 1-2 prédominante)¹⁰.

Les additions C et D, après 15 mn de contact et d'agitation énergique, conduisent toutes deux à un solide S et à un liquide surnageant L. Chacune de ces phases, respectivement dénommées S_C , L_C et S_D , L_D ont été opposées à $\underline{3}$, afin de préciser leur comportement individuel. S_C , L_C et S_D s'additionnent uniquement en 1-4 et avec la même stéréosélectivité ($\frac{4}{5} = 97/3$) que le mélange total; L_D ne contient que peu d'entité réactive¹¹.

Ces observations posent deux problèmes :

D'une part, l'analogie de comportement chimique de L_C et de S_C laissait penser que ces deux réactifs sont de même nature: L_C correspondant à la fraction de S_C soluble dans l'éther. Or, S_C une fois formé, ne se solubilise pas dans ce solvant. Ceci suggère que L_C et S_C ont des structures différentes. Pour préciser ce point, nous nous proposons d'isoler L_C après complexation par des solvants aprotiques, afin de comparer sa stoechiométrie à celle de S_C .

D'autre part, le fait que S_D soit réactif vis à vis de $\underline{3}$ remet en question un des schémas généralement admis^{3, 12} pour la préparation du phénylcuivre:



Pour appuyer ce point de vue, rappelons que le phénylcuivre obtenu

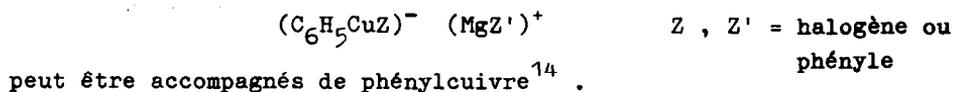
à partir du phényllithium, isolé et purifié selon Costa¹³, ne réagit pas sur $\underline{3}^1$; le précipité S_D ne peut donc être uniquement constitué de phénylcuivre .

D'ailleurs Costa et coll.¹³, réalisant les additions C et D dans le THF, ont signalé qu'on ne peut obtenir un organométallique "débarassé de réactif de Grignard" et attribuent aux complexes isolés respectivement les formules suivantes:



Or, ces formules ne traduisent pas les propriétés de ces complexes. En effet, ces derniers isolés et opposés à $\underline{3}$ en milieu étheré, ne se comportent ni comme le magnésien symétrique¹⁰ ni comme le phénylcuivre¹, mais comme les cuprates lithiques¹: pas d'addition 1-2 ($\leq 2\%$) et même sélectivité d'addition 1-4 ($\underline{4}/\underline{5} = 97/3$) . Leur réactivité vis à vis de $\underline{1}$ a n'a pu donner de résultats concluants, car le THF présent dans ces complexes réagit sur $\underline{1}$.

Ainsi, les complexes issus de l'addition de CuI au bromure de phénylmagnésium dans l'éther ou le THF ont, vis à vis des chlorures d'acides et des cétones α -éthyléniques, un comportement analogue à celui des cuprates lithiques formés par addition de CuI au phényllithium . C'est pourquoi nous envisageons l'hypothèse selon laquelle S_C , L_C et S_D sont des cuprates magnésiens :



BIBLIOGRAPHIE

1. N. T. Luong-Thi et H. Rivière, Tetrahedron Letters, (a) 1970, 1579 ; (b) 1970, 1583 et références citées .

2. C. Jallabert, N. T. Luong-Thi et H. Rivière, Bull.Soc.Chim.France, 1970, 797 .
3. H. Gilman et J. M. Straley, Rec.Trav.Chim. (Pays Bas), 1936, 55, 821 ont rapporté avec D et 1 a un résultat analogue .
4. O. P. Vig, J. C. Kapur et S. D. Sharma, J.Indian Chem.Soc., (a) 1968 45, 734 ; (b) 1969, 46, 167 (que nous avons omis de citer dans 2).
5. J. F. Normant et M. Bourgoïn, Tetrahedron Letters, 1970, 2659.
6. A. E. Jukes, S. S. Dua et H. Gilman, J. Organometal. Chem., 1970, 241.
7. G. H. Posner et C. E. Whitten, Tetrahedron Letters, 1970, 4647 .
8. a) Les réactions ont été réalisées à 0°C, sous atmosphère d'azote ; le rapport $C_6H_5MgBr/RCOCl$ étant égal à 1 .
b) Les dosages ont été effectués par CPG .
9. Errata: dans ¹ ce rapport est 97/3 = 32 et non 23 .
10. N. T. Luong-Thi et H. Rivière, C. R. Acad.Sci., 1968, 267 C, 776 .
11. Il n'en est pas de même lorsque l'halogénure cuivreux utilisé est CuCl. Dans le but d'effectuer une étude quantitative de la réactivité de ces différentes phases, la mise au point d'une méthode de dosage est en cours .
12. R. Reich, C. R. Acad. Sci., 1923, 177, 322 .
13. G. Costa, A. Camus, L. Gatti et N. Marsich, J.Organometal.Chem., 1966, 568 .
14. Les complexes de Costa¹³ ainsi que celui, récemment décrit par Van Koten¹⁵ peuvent s'écrire sous forme de cuprates .
15. G. Van Koten, A. J. Leusink et J. G. Moltes, Chem.Commun., 1970, 1107.