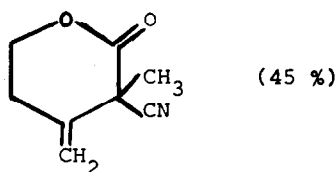
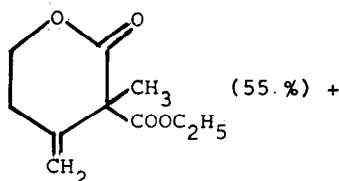
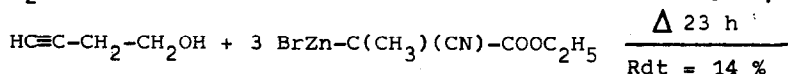


**Remarques :** - Un essai effectué avec l'alcool primaire  $\beta$ -acétylénique  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$  conduit à un résultat analogue, mais avec un plus faible rendement :

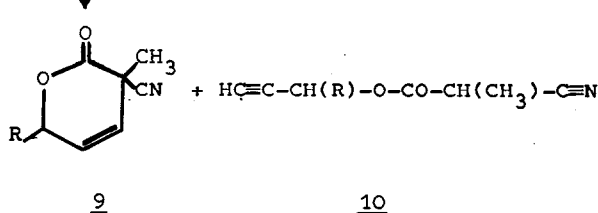
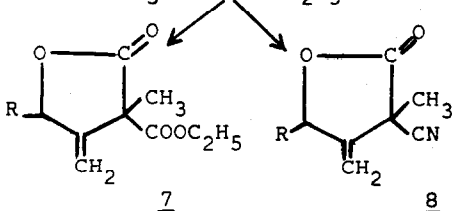
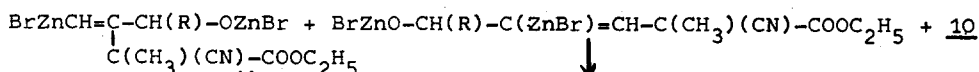
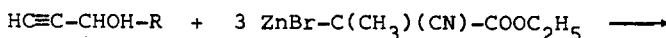


- Un essai effectué avec l'alcool primaire  $\alpha$ -acétylénique substitué  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$  ( $\Delta$  23h à  $42^\circ\text{C}$ ) ne nous a pas permis de mettre en évidence la réaction d'addition.

b) Alcools secondaires 4 et 5

Avec les alcools secondaires, on observe à la fois les additions "ramifiée" et "linéaire", à côté d'une faible intervention de la réaction de transestérification (produit 10) :

L'addition "ramifiée" conduit là encore à l'obtention, après hydrolyse, de deux lactones à cinq chaînons de type 7 et 8, tandis que l'addition "linéaire" conduit essentiellement à la lactone à six chaînons de type 9 :

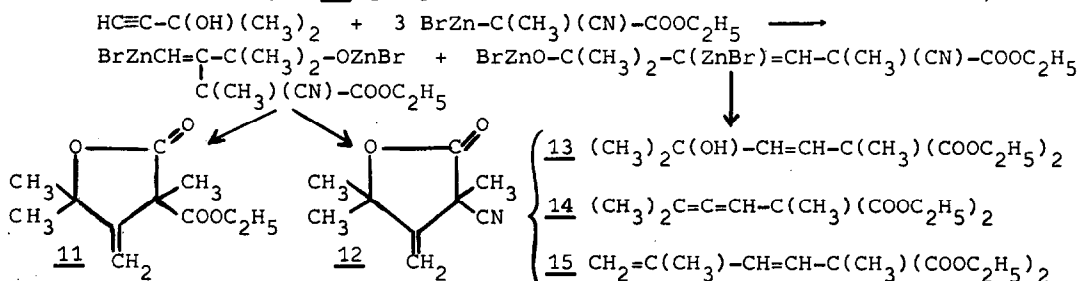


Alcools	Rdt	7 %	8 %	9 %	10 %
	23h à 42°C				
<u>4</u> , R = CH <sub>3</sub>	39 %	9	23	67*	1
<u>5</u> , R = CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	35 %	6	23	62*	9

\* Mélange d'isomères cyclaniques cis/trans : 55/45.

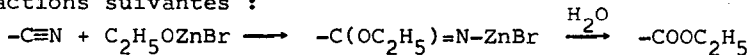
c) Alcool tertiaire 6

On observe ici encore à la fois les additions "ramifiée" et "linéaire" cependant, tandis que la première conduit aux deux lactones attendues 11 et 12, la seconde ne conduit pas à des produits de cyclisation mais à un mélange renfermant à côté de l'alcool éthylénique 13 (structure trans), l'allène 14 et le diène conjugué 15 qui proviennent de réactions d'élimination 1,2 :

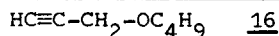


Δ 23h. Rdt global : 25 % ; 11 : 8 % ; 12 : 31 % ; 13 : 27 % ; 14 : 17% ; 15 : 17%

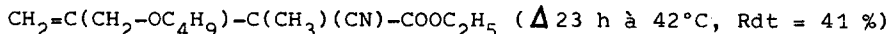
A noter que dans 13, 14, 15, le groupement fonctionnel -C≡N a disparu et est remplacé par le groupement -COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, vraisemblablement par intervention des réactions suivantes :



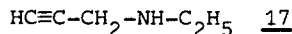
3) Action sur les éthers-oxydes α-acétyléniques HC≡C-CH<sub>2</sub>-OR



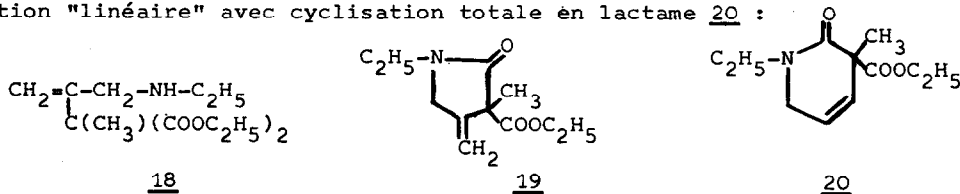
La réaction avec 16 a lieu facilement et conduit uniquement au produit résultant d'une addition "ramifiée" :



4) Action sur les amines secondaires α-acétyléniques HC≡C-CH<sub>2</sub>-NH-R



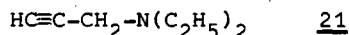
La réaction avec 17 a lieu facilement et conduit à la fois à l'addition "ramifiée" (produit 18) avec cyclisation partielle en lactame 19 et à l'addition "linéaire" avec cyclisation totale en lactame 20 :



( $\Delta$  23 h à 42°C, Rdt = 21 % : 18 : 50 % ; 19 : 35 % ; 20 : 15 %)

A noter que dans le produit 18 le groupement  $\text{-C}\equiv\text{N}$  a été transformé, là encore, en groupement  $\text{-COOC}_2\text{H}_5$ .

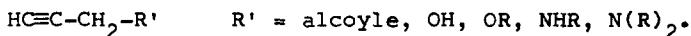
5) Action sur les amines tertiaires  $\alpha$ -acétyléniques



L'addition a lieu aisément et conduit uniquement au produit résultant d'une addition "ramifiée" :



Conclusion : Le zincique dérivant du méthylbromocyanacétate d'éthyle, préparé au sein du méthylal, réagit facilement avec les composés propargyliques :



L'orientation de la réaction est celle observée généralement lors de l'action des organométalliques sur les composés acétyléniques vrais (1), puis qu'on obtient surtout le produit d'addition "ramifiée" ; cependant, lorsque l'encombrement stérique est important (alcools secondaires et tertiaires notamment), il se forme une certaine quantité de produit d'addition linéaire.

L'élucidation des mécanismes réactionnels impliqués dans cette réaction, l'établissement de la structure des intermédiaires organozinciques et la mise au point de nouvelles applications en synthèse sont en cours d'étude.

La structure des composés obtenus est en accord avec leurs constantes physiques, analyse élémentaire, spectres Infra-Rouge et de R.M.N..

Bibliographie

- (1) C. NIVERT, B. MAUZE et L. MIGINIAC, J. Organometal. Chem., 1972, 44, 69 ;
- (2) M. GAUDEMAR, C.R. Acad. Sci. 1971, 273 C, 1669 ;
- (3) F. BERNADOU, B. MAUZE et L. MIGINIAC, C.R. Acad. Sci. 1973, 276 C, 1645 ;
- (4) G. COURTOIS, B. MAUZE et L. MIGINIAC, J. Organometal. Chem. 1974, 72, 309 ;
- (5) M. GAUDEMAR et Y. FRANGIN, C.R. Acad. Sci. 1974, 278 C, 885 ;
- (6) M.T. BERTRAND, G. COURTOIS et L. MIGINIAC, Tetrahedron Letters 1974, 1945 ;
- (7) M.T. BERTRAND, G. COURTOIS et L. MIGINIAC, C.R. Acad. Sci. 1975, 280 C, p. 999 ;
- (8) F. BERNADOU et L. MIGINIAC, C.R. Acad. Sci. 1975, 280 C, p. 1473 ;
- (9) M. GAUDEMAR, Bull. Soc. Chim. 1966, 3113 ;