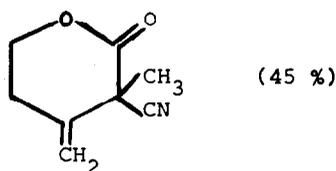
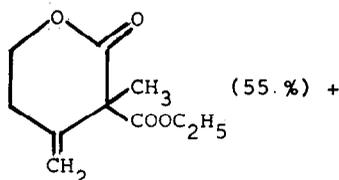
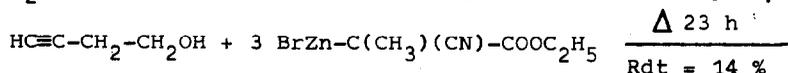


Remarques : - Un essai effectué avec l'alcool primaire β -acétylénique $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ conduit à un résultat analogue, mais avec un plus faible rendement :

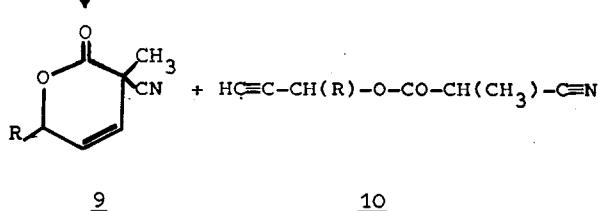
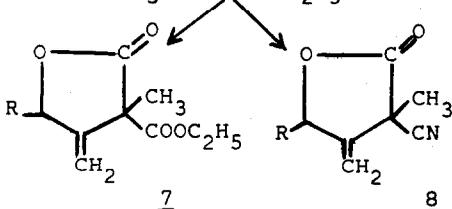
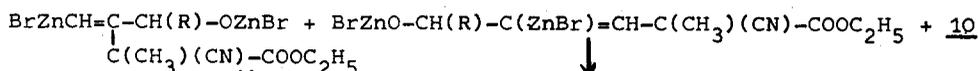
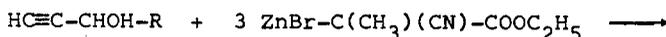


- Un essai effectué avec l'alcool primaire α -acétylénique substitué $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ (Δ 23h à 42°C) ne nous a pas permis de mettre en évidence la réaction d'addition.

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) :

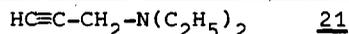
L'addition "ramifiée" conduit là encore à l'obtention, après hydrolyse, de deux lactones à cinq chaînons de type 7 et 8, tandis que l'addition "linéaire" conduit essentiellement à la lactone à six chaînons de type 9 :



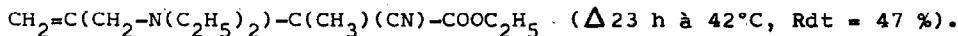
(Δ 23 h à 42°C, Rdt = 21 % : 18 : 50 % ; 19 : 35 % ; 20 : 15 %)

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

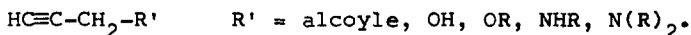
5) Action sur les amines tertiaires α -acétyléniques



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 ;