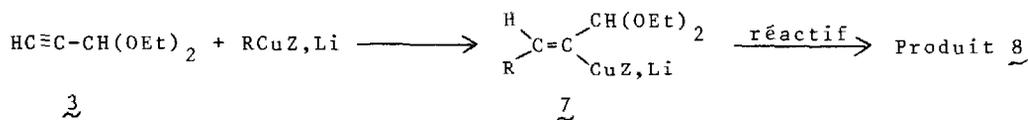
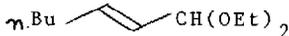
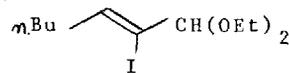
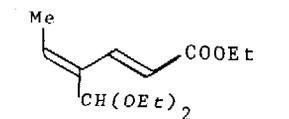
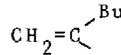
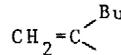
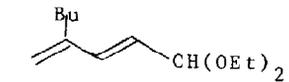
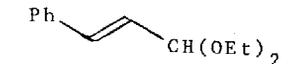




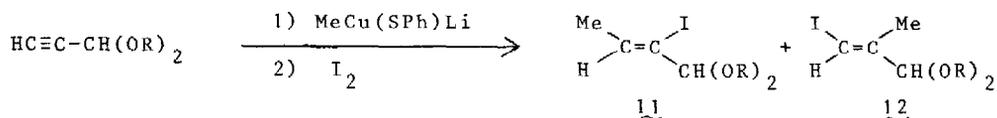
Tableau I



Essai	R	Z	Réactif	$\underline{8}$	Rdt%(a)
1	n.Bu	n.Bu	H <sub>2</sub> O		$\underline{8a}$ 94
2	n.Bu	O-t.Bu	I <sub>2</sub>		$\underline{8b}$ 90
3	Me	SPh	≡-COOEt		$\underline{8c}$ 82
4			H <sub>2</sub> O		$\underline{8d}$ 80
5	Ph	O-t.Bu	H <sub>2</sub> O		$\underline{8e}$ 70

(a) Rdt en produit distillé, calculé par rapport à  $\underline{3}$ . Pour 1M de  $\underline{3}$  on utilise 1M d'homo- ou 1,2M d'hétérocuprate.

Dans les essais 1 et 2, on détecte 2 à 3% de l'isomère résultant d'une syn-addition de régiosélectivité inverse. Ce phénomène est plus marqué avec un cuprate méthylié, où ce taux s'élève à 10%<sup>8</sup>. On peut cependant améliorer la régiosélectivité en modifiant la structure de l'acétal<sup>9</sup>:



$\underline{11}/\underline{12}=90/10$  pour  $(\text{OR})_2=(\text{OEt})_2$ , et  $98/2$  pour  $(\text{OR})_2=\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$

Par ailleurs, il est possible d'étendre cette réaction au cas de dioxolanes dérivés de cétones:

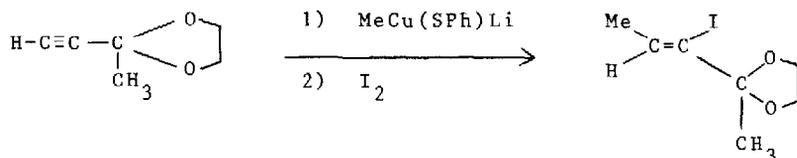
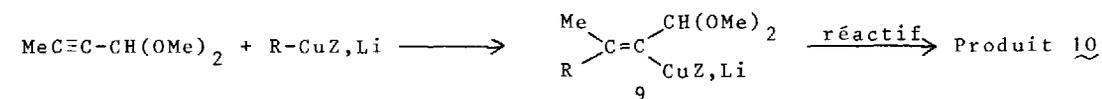


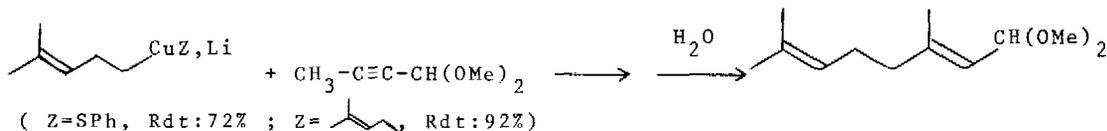
Tableau II



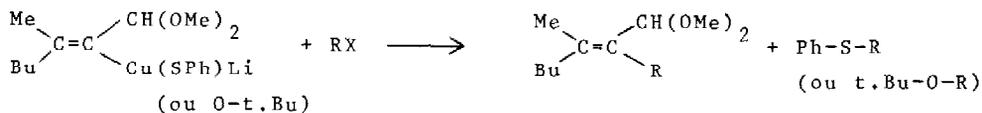
Essai	R	Z	Réactif	<u>10</u>	Rdt%
6	n.Bu	I	H <sub>2</sub> O		72(a)
7	n.Bu	O-t.Bu	MeI(b)		87
8	Et	Et			85
9	s.Bu	SPh	H <sub>2</sub> O		60(c)

(a) en présence de deux équivalents de (iPr)<sub>2</sub>S. La réaction n'a pas lieu avec MeCu,LiI. (b) 3 équivalents dans le THF. (c) non isolé. Rendement établi en RMN avec référence interne.

On accède ainsi à des structures éthyléniques tri- ou tétra-substituées stéréosélectivement, fonctionnelles par ailleurs. Nous avons appliqué ce schéma à une nouvelle synthèse d'acétal du géraniol selon:



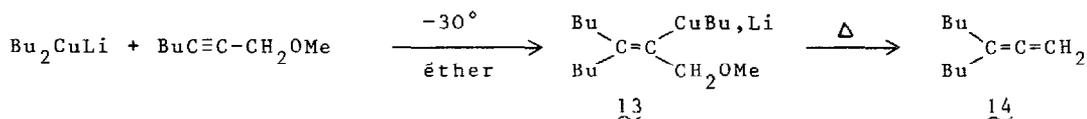
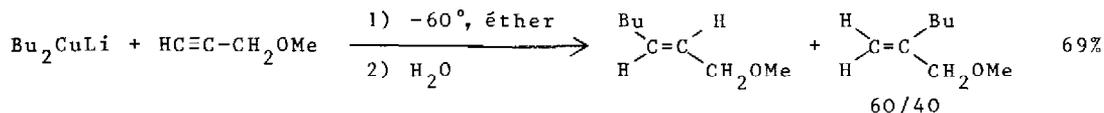
Dans toutes ces réactions d'addition, le THF est à proscrire. Une utilisation ultérieure des intermédiaires 7 ou 9 telle que l'iodation, l'alkylation, ou l'addition 1-4 sur une cétone  $\alpha$ -insaturée<sup>9</sup>, pourrait faire préférer l'emploi de l'hétéroalkylcuprate 7 ou 9 ( Z=SPh ou O-t.Bu) par économie de réactif lithien mais l'alkylation du reste hétéroatomique a lieu simultanément:



Le reste Z=O-t.Bu est préférable.

Rappelons que l'acétal diéthylique du lithio-2 propen-2 al a été préparé à partir du bromure vinylique correspondant<sup>10</sup> et utilisé en synthèse<sup>11</sup> ainsi que des cuprates dérivés<sup>12,13</sup>.

La réaction d'addition d'organocuprates lithiens a été étendue au cas des éthers propargyliques:



13 a été caractérisé par hydrolyse (66%) et par méthylation (66%).

Remerciements. Nous remercions le CNRS et la D.G.R.S.T. (contrat 76-70348) pour leur aide financière.

#### REFERENCES ET NOTES

- Partie V: voir réf.3
  - J.F.Normant, A.Alexakis, J.Villieras, J.Organomet.chem., 57, C 99 (1973)
  - A.Alexakis, J.F.Normant, J.Villieras, J.mol.catalysis, 1, 43 (1975)
  - J.L.Moreau, M.Gaudemar, J.Organomet.chem., 108, 159 (1976)
  - G.Tadema, P.Vermeer, J.Meijer, L.Brandsm, Rec.Trav.chim., 95, 66 (1976)
  - Nous avons observé que les organomagnésiens, en présence de quantité catalytique ou stoechiométrique (1/1) de Cu(I) réagissent sur les acétals  $\alpha$ -acétyléniques bisubstitués pour conduire régiospécifiquement aux éthers d'allène correspondants:
- $$\text{BuMgBr} + \text{Am}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{OEt})_2 \xrightarrow{5\% \text{ Cu(I)}} \begin{array}{c} \text{Am} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{CHOEt} \\ / \\ \text{Bu} \end{array} \quad 70\%$$
- G.H.Posner, C.E.Whitten, J.Sterling, J.Amer.chem.Soc., 95, 7788 (1973)
  - Néanmoins dans l'essai 3, l'addition 1-4 du cuprate vinylique intermédiaire sur le propiolate d'éthyle ne donne que 8% pur.
  - Pour ces deux derniers types de réaction, un apport ultérieur de THF est préférable: la méthylation décrite dans l'essai 8 donne 8% dans l'éther, et 87% si l'on ajoute un demi volume équivalent de THF.
  - J.Ficini, J.C.Depezay, Tetrahedron Lett., (1969), 4797
  - J.C.Depezay, Y.Lemerrer, Tetrahedron Lett., (1974), 2751 et 2755
  - J.P.Marino, J.S.Farina, Tetrahedron Lett., (1975), 3901
  - P.A.Grieco, Chia-Ling J.Wang, G.Majetich, J.Org.chem., 41, 726 (1976).