

RÉDUCTION PAR LES IONS CHROMEUX DE DÉRIVÉS BROMOPROPARGYLIQUES EN COMPOSÉS ALLÉNIQUES. APPLICATION À LA SYNTHÈSE DE LA PHÉROMONE DE LA BRUCHE DU HARICOT SEC†

B. LE DOUSSAL, A. LE COQ, A. GORGUES* et A. MEYER

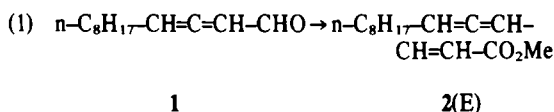
Laboratoires de Synthèse Organique et de Chimie des Organométalliques, ERA CNRS no 477, Université de Rennes I, Avenue du Général Leclerc, Rennes-Beaulieu, France

(Received in France 25 March 1982)

Résumé—On prépare la phéromone racémique **2(E)** avec un rendement de 77% par réduction, à l'aide d'ions chromeux (solvant THF + HMPT, en présence de AcOH anhydre), du dérivé **7(E)**, aisément accessible au départ de **4** ou de l'acétal propargylique. Lors des réductions de **7(E)** ou de **7(Z)** par Cr^{2+} , la nature et la proportion des produits formés (**2(E)**, **2(Z)**, **8(E)**, **8(Z)**, **9(E + Z)**, **10(E)**) dépendent étroitement du solvant (THF ou THF + HMPT) et de l'agent de protonation (H_2O ou AcOH). Ces résultats, et une analyse IR des organochromiques issus de **7(E)** ou **7(Z)** (*A*, *B* et éventuellement *C* en équilibre), permettent de suggérer deux mécanismes de protonolyse des organochromiques intermédiaires: essentiellement $\text{S}_{\text{E}2}$ (système THF + HMPT, AcOH anhydre) ou essentiellement $\text{S}_{\text{E}i'}$ (système THF, H_2O). Quelques essais peu fructueux d'induction asymétrique sur **2(E)** sont signalés.

Abstract—The racemic title compound **2(E)** is obtained (77%) by reduction with chromous ions (THF + HMPT solvent, with anhydrous AcOH) of **7(E)** readily prepared from **4** or propargylic diethylacetal as starting materials. In the reduction of **7(E)** or **7(Z)** with Cr^{2+} , the nature and ratios of the compounds obtained (**2(E)**, **2(Z)**, **8(E)**, **8(Z)**, **9(E + Z)**, **10(E)**) are strongly dependent on solvent (THF, or THF + HMPT) and on the protonation reagent (H_2O or AcOH). These results, and an IR analysis of the organochromium species generated from **7(E)** or **7(Z)** (*A*, *B* and *C* in equilibrium), suggest two mechanisms of protonolysis of the organochromium intermediates; mainly $\text{S}_{\text{E}2}$ (THF + HMPT, anhydrous AcOH) or mainly $\text{S}_{\text{E}i'}$ (THF, H_2O). Some unsuccessful attempts at asymmetric induction in this reaction are reported.

Depuis l'isolement par Horler¹ en 1970 du tétra-décatriène-2, 4, 5 oate de méthyle (**2(E)**) comme attractant sexuel de la bruche du haricot sec, *Acanthoscelides Obtectus* (*Say*), plusieurs synthèses de cette phéromone à structure vinyl-allénique, tant racémique²⁻⁷ qu'optivement active^{8,9} ont été décrites. Parmi les voies d'accès à **2**, l'une des plus directes, qui met en oeuvre une réaction de Wittig ou Horner (éq 1):



nécessite le passage par l'aldéhyde α -allénique **1** appartenant à une famille de composés fragiles et difficiles d'accès comme l'ont montré divers auteurs^{2,10-12} et nos récents travaux sur la réduction par les ions chromeux des acétals α -acétyléniques γ -bromés **3** (éqn 2) en éthers triéniques cumulés¹³ ou acétals α -alléniques.¹⁴

C'est la raison pour laquelle nous avons mis au point une nouvelle synthèse de la phéromone **2(E)** racémique au départ de **3** ($\text{R} = \text{n-Oct}$) utilisant un intermédiaire plus stable et plus commode d'accès que l'aldéhyde **1**.

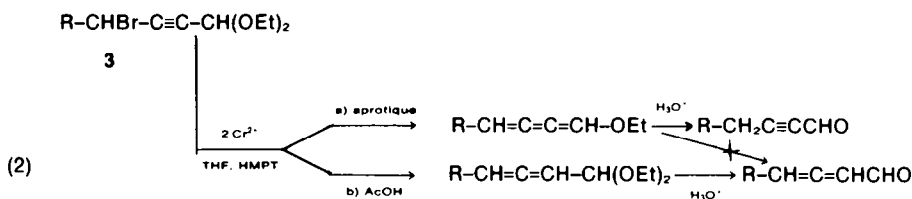
L'étape-clé du schéma réactionnel adopté (Schéma I) réside dans la réduction sélective avec transposition propargyllallénique de **7(E)**‡ en racémique **2(E)** sous l'action des ions chromeux^{15,16} en présence d'acide carboxylique.¹⁷ Lors de la mise au point de cette dernière étape, nous avons étudié l'influence de la nature de l'agent acide et des solvants sur la protonolyse des espèces organochromiques intermédiaires afin d'en comprendre le mécanisme, entrepris un examen IR de ces organométalliques pour en préciser la structure, et enfin tenté des inductions asymétriques à l'aide d'agents de protonation chiraux.^{18,19}

RESULTATS

Préparation de la phéromone **2(E)** racémique

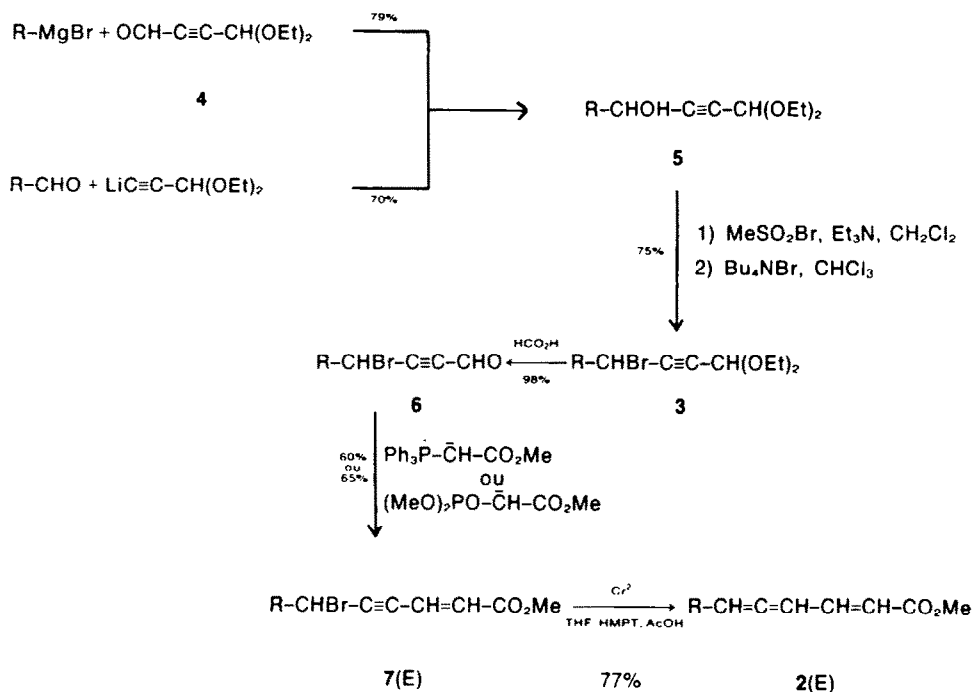
L'alcool-acétal **5** est aisément obtenu par réaction de Grignard à partir du bromo-1 octane et de l'acétal diéthylique de l'acétylènedicarbaldéhyde **4**²⁰ dans l'éther, soit à partir du lithien de l'acétalpropargylique^{21,22} et du nonanal.

Le passage de **5** au dérivé bromé **3** a été réalisé en deux étapes par l'intermédiaire du mésylate correspondant, sans isolement de ce dernier, avec un rendement de 75%. Ainsi, le traitement de **5** dans CH_2Cl_2 par le bromure



†Communications préliminaires: A. Gorgues et A. le Coq, *Soc. Chim. Fr.* (section Ouest), Angers, 4 Décembre 1980 et A. Gorgues, A. le Coq et B. le Doussal, Poster au Colloque de Chimie français-allemand Rennes-Erlangen, Rennes, 15 Octobre 1981.

‡Parallèlement à nos travaux, des réductions peu sélectives au moyen du couple Zn-Cu de l'analogue chloré de **7(E)** ont été étudiées par A. P. Khirymyan et Sh. O. Badanyan, *Arm. Khim. Zh.* **32**, 70 (1979) **34**, 254 (1981).



de méthane sulfonyle²³ en présence de triéthylamine, donne après lavage à l'eau, une solution du mésylate correspondant (non isolé, car instable, mais caractérisé par spectroscopie) qui est directement chauffée avec du bromure de tétrabutylammonium pour conduire à 3 isolé par distillation. En utilisant le chlorure de méthane sulfonyle, habituellement préconisé,^{24,25} on ne peut éviter la formation de petites quantités de dérivé chloré n-Oct-CHCl-C≡C-CH(OEt)₂ difficile à séparer de 3 et ultérieurement gênant.

L'aldéhyde bromé 6 est obtenu quantitativement par action pendant 30 min de HCO₂H²⁶ à 60° sous azote, le produit brut débarrassé de HCO₂H et du formiate d'éthyle est suffisamment pur pour être engagé dans l'étape suivante, sa distillation s'accompagnant de pertes de rendement.

Le traitement de 6 avec l'anion du triméthylphosphonoacétate dans le DME²⁷ conduit à 7(E) (rdt 65%) accompagné de traces de 7(Z) (rdt 3%) aisément séparés par chromatographie sur colonne de silice. La réaction de Wittig²⁸ avec le triphénylcarbométhoxyméthylène phosphorane est moins intéressante car elle donne un mélange où la proportion de dérivé 7(Z) est plus grande, ce qui rend la séparation des deux isomères plus laborieuse en chromatographie (détail partie expérimentale).

Les meilleurs rendements pour passer de 7(E) à 2(E) ont été obtenus en opérant dans THF + HMPT comme solvant et en présence d'acide acétique anhydre comme agent de protonation: pour 1 mole de 7(E), un excès de Cr²⁺ (2.5 mole), 7.5 moles de HMPT,^{16, 18} et 1.8 mole de AcOH. Après hydrolyse, on sépare aisément la phéromone 2(E) (rdt 77%) d'autres isomères présents seulement à l'état de traces (voir plus loin) par chromatographie sur colonne de silice, sous basse pression. La source d'ions chromeux peut être indifféremment le chlorure chromeux commercial (à la condition qu'il soit bien anhydre) ou le réactif de Hiyama²⁹ (réduction de CrCl₃ par LiAlH₄ dans THF).

Influence du solvant et de l'agent de protonation lors de la réduction de 7(E) ou de 7(Z) par les ions chromeux

La nature et la proportion relative des produits formés lors de la réduction de 7(E) par CrCl₂ (comme celle de 7(Z)) dépendent étroitement de la présence de HMPT et de la nature de l'électrophile (ici l'agent de protonation) ce qui est en accord avec les observations antérieures de Goré *et al* lors de l'attaque d'organochromiques propargylléniques par divers agents de protonation¹⁵⁻¹⁹ ou dérivés carbonyles.^{16, 19, 30}

(a) *Nature des produits.* Par réduction de 7(E) par Cr²⁺, on observe la formation des produits suivants:³¹ n-Oct-CH=C=CH-CH=CH-CO₂Me 2(E); n-Oct-CH=C=CH-CH=CH-CO₂Me 2(Z); n-Oct-CH₂-C≡C-CH=CH-CO₂Me 8(E); n-Oct-CH₂-C≡C-CH=CH-CO₂Me 8(Z); n-Oct-CH=C=C=CH-CH₂-CO₂Me 9(E + Z); n-Oct-C≡C-CH=CH-CH₂-CO₂Me 10(E), en proportions variables selon les conditions expérimentales.

Tous ces produits ont été isolés par chromatographie sur colonne de silice, sous basse pression, et leur pureté vérifiée en chromatographie sur couche mince ou phase gazeuse. Leur structure a été établie par spectroscopie (masse, IR, RMN ¹H) avec éventuellement, comme pour 2(E), comparaison avec les données de la littérature.^{4,9} L'attribution de la configuration cis ou trans des isomères des dérivés 2, 8 et 10 a été faite sur la base de la valeur de la constante de couplage ³J_{CH-CH} en RMN toujours plus élevée (16 Hz) dans les dérivés trans que dans les dérivés cis (11 Hz) et sur la présence, ou l'absence, en IR de la forte bande de déformation vers 965 cm⁻¹ du système CH=CH trans.

Les deux isomères cis et trans du dérivé 9 n'ont pas pu être séparés (tache ou pic unique en CCM ou CPV). Leur spectre de masse et de RMN ¹H, avec notamment un doublet (2H) à 3.15 ppm (J = 6.5 Hz) et d'un massif complexe (2H) à 5.53 ppm qui lui est couplé (expériences d'irradiation) conduisent à retenir comme également possible la structure C₈H₁₇-C≡C-CH₂-CH=CH-CO₂Me 9'(E + Z), mais le spectre IR présente une absorption à

Tableau 1. Proportions* relatives des produits majoritaires formés par réduction de 7(E) avec Cr²⁺ en fonction du solvant (THF-HMPT) ou de l'agent protonant (AcOH, H₂O, HCl aq)

Agent proton Solvant n° colonne	AcOH anhydre		H ₂ O		HCl aq 0.1 N
	THF 1	THF + HMPT 2	THF 3	THF + HMPT 4	THF + HMPT 5
Produit					
2(E)	82	95	17	50	59
8(E)	6	5	33	33	21
9(E + Z)	12	traces	50	17	20
% Rdt global	71	82	65	67	70

*Calculées à partir des trois produits isolés par chromatographie liquide basse pression

Tableau 2. Rendements en produits isolés par réduction de 7(Z) par Cr²⁺

Agent proton Solvant	AcOH THF	H ₂ O THF
2(Z)	18	2
2(E)	9	2
8(Z)	6	42
8(E)	8	13
9(E + Z)	4	17

1750 cm⁻¹ caractéristique d'un ester non conjugué, incompatible avec 9(E + Z), et une absorption faible à 2070 cm⁻¹ en accord avec le système cumuléniq ue peu dissymétrique de 9(E + Z).

(b) Proportions relatives des produits formés; réduction de 7(E). Les proportions relatives des trois produits majoritaires formés (2(E), 8(E) et 9(E + Z)) en fonction des conditions adoptées sont rassemblées dans le Tableau 1. Dans tous les cas, à côté de ces trois produits, on observe la formation de petites quantités (environ 1%) des isomères *cis* 2(Z) et 8(Z), et de traces de 10(E) dont la formation optimale (rdt 3%) est observée en présence de HMPT avec AcOH (col 2).

Comme le montre le Tableau 1, les meilleurs rendements en phéromone 2(E) sont obtenus en utilisant

THF + HMPT et AcOH. De plus, c'est dans ces conditions que la séparation est la plus facile en chromatographie sur colonne compte tenu des migrations très proches de 2(E) et de 9(E + Z) (Tableau 4).

On voit que, quel que soit le solvant, les quantités de 8(E) et 9(E + Z) sont plus faibles avec AcOH anhydre qu'avec un agent de protonation aqueux. On observe en outre qu'avec H₂O (cols 3 et 4) la proportion 2(E)/8(E)/9(E + Z) est fortement modifiée par la nature du solvant.

Reduction de 7(Z). Les isomères *cis* 2(Z) et 8(Z) ne se forment qu'à l'état de traces au départ de 7(E), nous les avons préparés en plus grande quantité, à des fins d'identification, par réduction de 7(Z) avec Cr²⁺ dans les conditions propices à leur formation. Comme le montre le Tableau 2, cette réduction s'accompagne d'une isomérisation géométrique beaucoup plus importante que celle observée au départ de 7(E).

DISCUSSION

Ces résultats et ceux précédemment rapportés^{16-19, 30} posent le double problème de la nature des espèces organochromiques intermédiaires et du mécanisme de leur protonation; en conformité avec les déductions mécanistiques de Goré *et al.* dont certaines, toutes récentes, ont été portées à notre connaissance après la sou-

Tableau 3. Rendements en produits formés par réduction par Cr²⁺ de 7(E) dans le THF en présence de *l*-bornéol ou de *l*-menthol (produits isolés par chromatographie sur colonne basse pression)

Produit formé (%)	2(Z)	2(E)	8(Z)	8(E)	9(E + Z)
<i>l</i> -bornéol	3	5	24	3	traces
<i>l</i> -menthol	2	traces	20	2	5

Tableau 4. Rf (CCM) et temps de rétention (CPV) des dérivés 2(E), 2(Z), 8(E), 8(Z), 9(E + Z) et 10(E)

Dérivé	2(E)	2(Z)	8(E)	8(Z)	9(E + Z)	10(E)
Rf (CCM) ^(a)	0.40	0.54	0.44	0.29	0.36	0.34
Rétention (min) (CPV) ^(b)	33	40	31.5	24.5 ^(c)	23.5	35

^aéluant pentane-éther, révélation sous UV.

^bColonne 3 m inox 1/8 pouce, 10% SE 30-WAW 80-100, pression d'azote vecteur 1.5 bar, 180°

^cImpureté à 30.5, présente également dans les bruts de réactions.

mission du présent Mémoire,¹⁹ il nous paraît possible de les rationaliser en admettant que lorsqu'on utilise un agent peu acide et bon ligand du chrome(III) tel que l'eau (ou les alcools¹⁸), les organochromiques subissent une protonolyse essentiellement *via* un processus intramoléculaire (surtout S_{E1}') plutôt qu'intermoléculaire (S_{E2}); à l'inverse, en présence d'un agent plus acide et moins bon ligand du chrome(III) tel que l'acide acétique,³² le mécanisme S_{E2} se manifestera aux dépens de S_{E1}' , d'autant plus qu'on opérera en présence d'un solvant basique comme le HMPT (Schéma 2).

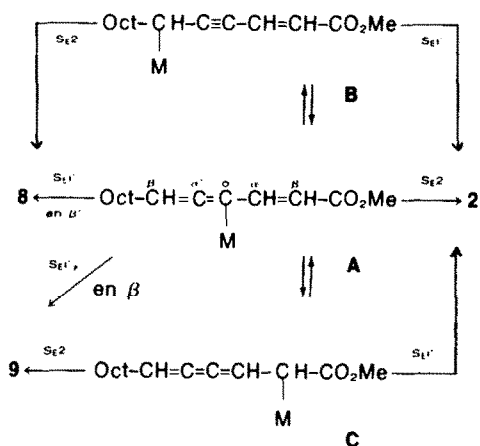


Schéma 2. Mécanismes prépondérants de protonolyse des espèces organochromiques issues de 7(E) (ou 7(Z)), $\text{M}=\text{CrCl}_2\text{L}_3$ (L = THF, HMPT ou ligand classique)

Cette analyse repose sur deux hypothèses. (a) Il y a prépondérance de la structure allénique A pour l'organométallique en équilibre propargyl (B) \rightleftharpoons allénique (A) \rightleftharpoons cumulénique (C) quels que soient le solvant et l'agent de protonation, (b) lorsque l'on remplace H_2O par AcOH , on modifie à la fois les propriétés acides et d'agent ligand, variation plus ou moins grande selon qu'il y a, ou pas, de HMPT dans le milieu.

Elle se trouve confortée par les observations suivantes :

Spectres IR des organochromiques. Nous avons étudié les spectres IR des solutions résultant de la réduction de 7(E) par CrCl_2 (commercial) en l'absence d'agent de protonation. Dans le seul THF, la présence d'une forte absorption à 1900 cm^{-1} ($\pm 1\text{ cm}^{-1}$) permet de conclure que l'organochromique se trouve surtout sous la forme allénique A³³ et peu sous la forme acétylénique B (on n'observe qu'une faible absorption à 2220 cm^{-1}). Par addition de HMPT, ou en effectuant la réduction de 7(E) par CrCl_2 dans le mélange THF + HMPT, on observe outre l'absorption forte attribuable à A, légèrement déplacée à 1902 cm^{-1} , un léger accroissement et un évasement de la bande à 2220 cm^{-1} attribuable à B et l'apparition d'une bande faible à 2065 cm^{-1} attribuable à C; (notons que le faible déplacement de la bande allénique (2 cm^{-1}), est du même ordre de grandeur que celui observé pour des organométalliques alléniques dans lesquels le métal est peu électropositif par exemple, avec le cadmium $\Delta\nu$ (THF/THF + HMPT) = 1 cm^{-1}).³⁴

Il en est de même lorsqu'on étudie la réduction de 7(Z): dans le seul THF, une forte bande allénique à 1888 cm^{-1} (pas de bande vers 2200 cm^{-1}), puis par addition de HMPT, maintien de la forte bande à 1888 cm^{-1} et apparition corrélative de deux bandes faibles à

2065 cm^{-1} (attribuable à C) et 2220 à 2225 cm^{-1} (attribuable à B). En conclusion, si l'addition de HMPT semble bien favoriser l'équilibration des organochromiques A, B et C, il n'y a pas de modification de l'espèce majoritaire qui reste A.³⁵ On notera que ces observations IR confirment les déductions faites sur le rôle de HMPT dans l'évolution des organochromiques de la structure allénique vers la structure propargylique lors de leurs réactions avec des dérivés carbonylés³⁰ ou des agents protonants tels que l'eau, les alcools ou les acides.¹⁹

Dans la mesure où l'agent de protonation, comme le HMPT, ne modifie pas trop la proportion A/B/C lors d'une éventuelle coordination au chrome, on peut admettre que l'espèce allénique A reste très majoritaire.

Nous avons tenté sans succès de compléter cette étude IR par RMN ^1H , les spectres présentant de très larges massifs non résolus par suite de la présence des espèces paramagnétiques.

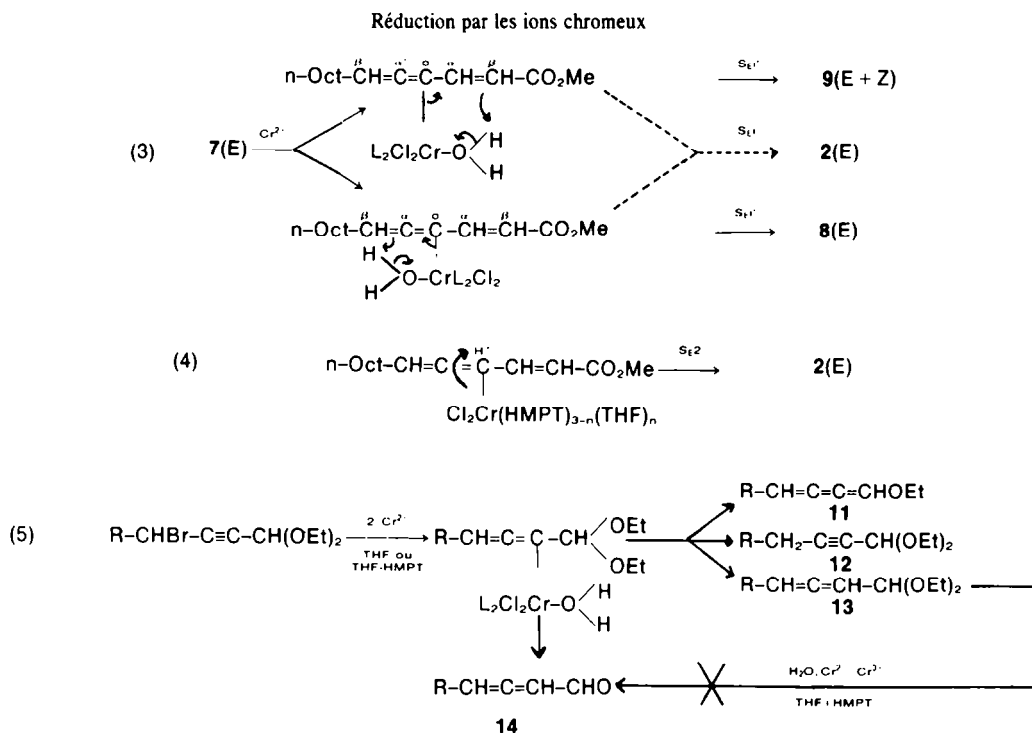
Mécanismes de protonation de A.³⁶ Par souci de clarté, on ne discutera que de la protonation de l'espèce majoritaire A sans oublier que les conclusions tirées peuvent s'appliquer aux deux espèces minoritaires B et C.

Comme le montre le Schéma 2, les principaux produits formés 2, 8 et 9 par réduction de 7(E) ou de 7(Z), s'expliquent en invoquant des mécanismes de protonation S_{E2} ou S_{E1}' de l'espèce majoritaire A. On observe aussi que l'équilibration des organochromiques A, B et C rend compte notamment au niveau du passage par C des possibilités d'isomérisations géométriques trans-cis (au départ de 7(E)) ou cis-trans (au départ de 7(Z)).

(a) *En présence d'eau.* Le caractère bon ligand de l'eau vis à vis de Cr(III) est bien connu^{37,38} et un mécanisme de protonation intramoléculaire S_{E1} a été déjà suggéré par Castro *et al.*³⁹ lors de l'hydrolyse d'organochromique; dans le cas de A, on voit que pour des raisons entropiques, si l'eau pénètre dans le cortège de solvation du chrome, les sites en β et β' pourront être facilement protonés grâce à deux processus concertés à 6 centres (S_{E1}')⁴⁰ conduisant à 8(E) et 9(E+Z) qui sont bien les produits majoritaires dans le THF (éqn 3), alors que le processus à 4 centres (S_{E1}) conduisant à 2(E) sera moins favorisé. Ce mécanisme à 6 centres a été également retenu pour rendre compte de la nature des produits de protonolyse par l'eau et les alcools chiraux d'organochromiques propargylalléniques.¹⁹ Un mécanisme analogue a été précédemment proposé pour expliquer les régio et stéréosélectivités de l'attaque des dérivés carbonylés sujets à des équilibres propénylallyliques⁴¹ ou propargylalléniques.^{30,19}

L'addition au THF de HMPT doit permettre l'entrée en compétition d'une protonation intermoléculaire S_{E2} (éqn 4) aux dépens de l'intramoléculaire S_{E1}' en favorisant la coupure acide de l'eau, grâce à sa basicité plus grande que celle du THF,^{42,43} et le clivage hétérolytique de la liaison carbone-chrome grâce à son plus grand pouvoir solvant. Il en résultera une augmentation de la proportion de 2(E).

Les observations suivantes conduisent à préférer le mécanisme S_{E1}' à un mécanisme S_{E2}' que l'on pourrait également envisager.⁴⁴ Lors des réductions des acétals 3 par CrCl_2 dans le THF ou THF + HMPT en présence d'eau¹⁴ on observe toujours la formation de petites quantités d'aldéhyde α -allénique 14 à côté des produits de protonolyse 12 et 13, et d'élimination 11 alors que l'acétal 13 ne s'hydrolyse pas en 14 dans ce milieu: ce résultat s'explique en considérant que par sa sol-



vation au chrome, l'eau se trouve au voisinage de la fonction acétal, qui pour des raisons entropiques subit une hydrolyse non observable si l'eau est extérieure à la molécule (éqn 5).

(b) *En présence d'acide acétique.* Acide plus fort que l'eau et moins bon ligand du Cr(III),³² cet acide sera plus propice à un mécanisme intermoléculaire S_{E2} (éqn 4) (d'autant plus qu'on opérera en présence de HMPT) et moins favorable aux processus intramoléculaires. En outre, lors de la réduction des acétals 3 par CrCl_2 dans THF + HMPT mais avec AcOH ,¹⁴ à la différence de ce qu'on observe avec l'eau (éqn 5), on ne décèle pas dans le brut de réaction de formation d'aldéhyde α -allénique 14: ce fait suggère bien qu'au contraire de l'eau, AcOH ne se solvate pas au chrome et protonolyse les organochromiques de façon externe. Ce mécanisme de protonolyse externe par $\text{R-CO}_2\text{H}$ est également retenu par Goré *et al.*¹⁹ sur la base des résultats de tentatives d'inductions asymétriques par des acides chiraux: les mauvais rendements optiques observés (réf. 18, et voir plus loin) incitent bien à penser que l'acide chiral ne pénètre pas dans la sphère de coordination du chrome.

(c) La formation de 10(E) en faibles quantités (sauf rdt maximum 3%, col. 2, Tableau 1) échappe à l'analyse mécanistique précédente. Nous nous sommes assurés que ce dérivé ne résultait pas d'une isomérisation par prototropie de type cumulène-ényne: le séjour, 1 h à température ambiante, de 9(E+Z) dans THF-HMPT avec AcOH ne conduit pas à 10(E). Il reste possible que la prototropie survienne au niveau de l'organochromique C pour conduire, dans une faible proportion, à d'autres espèces organométalliques de structure ényne pouvant être précurseurs de 10(E) par protonolyse avec AcOH .

Essais d'induction asymétrique. Sur la base des travaux de Goré *et al.*,¹⁸ nous avons tenté d'enrichir optiquement la phéromone 2(E) en effectuant la réduction de 7(E) en présence d'un agent de protonation chiral (acide *d*-camphorique, *l*-bornéol, *l*-menthol ou encore d'une diphosphine chirale le bis-(diphénylphosphino)-1, 2 propane (R),⁴⁵ en présence d'acide acétique anhydre).

Ces résultats se sont montrés décevants. Comme en série racémique, on n'obtient de bons rendements en 2(E) (79%) qu'à la condition d'opérer en présence d'acide carboxylique anhydre (ici l'acide (*d*)-camphorique à la fois comme agent de protonation et agent chiral), mais sa pureté optique est très faible (0.4%) ce qui est en accord avec les observations antérieures¹⁸ et confirme l'analyse mécanistique S_{E2} .¹⁹

Nous avons rassemblé les résultats des réductions de 7(E) dans le THF en présence d'alcools chiraux dans le Tableau 3; on notera dans ces cas la surprenante proportion d'isomères *cis* 8(Z) et 2(Z) formés au départ d'un dérivé *trans*, très supérieure à celles obtenues lors des mêmes réductions avec H_2O ou AcOH (Tableau 1).

Aussi bien avec les alcools chiraux pour lesquels une meilleure induction était attendue^{18,19} (mécanisme, comme avec l'eau, intramoléculaire) qu'avec la diphosphine chirale et l'acide acétique, les rendements en 2(E), très mauvais, enlèvent tout intérêt synthétique à l'opération et rendent impossible l'analyse du pouvoir rotatoire compte tenu des quantités mises en jeu.

Conclusion

Sur le plan synthétique, ce travail propose une nouvelle préparation courte et simple de la phéromone racémique 2(E) à partir de deux synthons acétyléniques faciles d'accès.

Par ailleurs, l'étude des spectres IR des organochromiques intermédiaires et de la variation des produits formés en fonction du solvant et de l'agent de protonation ont suggéré une analyse mécanistique qui pourrait guider sur le choix des réactifs lors de transformations analogues.

PARTIE EXPERIMENTALE

Spectres IR (en cm^{-1}) entre lames de NaCl pour les liquides, spectrophotomètre Perkin-Elmer 257 à ($\pm 3 \text{ cm}^{-1}$), ou pour les solutions d'organochromiques, cellules de NaCl de 0.1 mm, Perkin-Elmer 225 à ($\pm 1 \text{ cm}^{-1}$). Spectres RMN (δ en ppm, J en Hz, réf. int. TMS), spectrographe Varian EM 360 L. Spectres de

masse (*m/e*) enregistrés par le centre de mesures physiques de l'Ouest (que nous remercions) spectromètre Varian MAT 311 (énergie 70 eV). Chromatographie en phase vapeur (CPV) sur chromatographe Girdel 30 F avec détecteur à ionisation de flamme. Chromatographie sur colonne de silice (basse pression) Lichroprep Si 60 (Lobar) de la firme Merck. Chromatographie sur couche mince (CCM) de silice fluorescente (60 F 254, Merck). Le THF et le HMPT ont été distillés respectivement sur LiAlH_4 sous azote et sur tamis moléculaire 3 Å sous vide, puis conservés sous azote, sur tamis 3 Å. Le chlorure chromeux anhydre, CrCl_2 Merck, très hygroscopique et s'oxydant à l'air humide, a été manipulé en boîte sèche (pesées dans un tube de Schlenk préalablement séché et purgé à l'azote sec); CrCl_3 anhydre (Aldrich) a été manipulé dans des conditions identiques.

(1) Diéthoxy-1, 1 undécyne-2 ol-4, 5⁴⁶

(a) A partir de 4:²⁰ Au réactif de Grignard préparé à partir de 2.40 g Mg (0.10 at-g) recouverts de 30 ml d'éther et 19.0 g de bromo-1 octane (0.098 mole) dans 75 ml d'éther, on ajoute à 0° et sous agitation 10.10 g de 4 (0.0647 mole) dans 75 ml d'éther en 45 min. puis porte à reflux 10 min. Après hydrolyse par NH_4Cl , lavage à l'eau et séchage sur Na_2SO_4 , on isole 13.80 g (79%) de liquide incolore, $E_{0.15} = 124-6^\circ$.

(b) A partir de l'acétal (diéthylrique) propargylique.^{21,22} Au lithien de ce dernier, préparé par addition, goutte à goutte (30 min), sous azote de 62.5 ml d'une solution 1.60 M de n-BuLi dans l'hexane (0.10 mole) à une solution agitée et maintenue à -10° de 12.80 g de diéthoxy-3, 3 propyne-1 (0.10 mole) dans 30 ml d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte en 30 min une solution de 14.0 g (0.0986 mole) de nonanal (fraîchement distillé sous vide à l'abri de la lumière) dans 20 ml d'éther sec, puis laisse le milieu revenir à la température ambiante (1 h). On refroidit à 0° puis hydrolyse par une solution aqueuse de NH_4Cl contenant quelques glaçons. Après décantation, la phase aqueuse est extraite au pentane et les phases organiques jointes sont lavées à l'eau et séchées sur Na_2SO_4 . On récolte par distillation 18.7 g (Rdt = 70%) de liquide incolore $E_{0.6} = 145^\circ$. IR (liq): 3410 (OH), 2240 (C=C), 1000 à 1150 avec max à 1050 (C-O). RMN (CDCl_3): 5.30 (d, 1H, $^3J = 1.5$), 4.42 (m large, 1H; après éch. par D_2O : td, $^3J = 7$, $^5J = 1.5$), 3.67 (m, 4H), 2.55 (m large, 1H, éch. par D_2O), max. 1.28 (m, 23H). Masse: ($\text{M}^+ - 1\text{H}$) tr 269.2110, th 269.2116.

(2) Bromo-4 diéthoxy-1, 1 dodécyne -2, 3

Formation du mésylate de 5. On agit à -10° une solution de 18.54 g de 5 (0.0685 mole) dans 350 ml de CH_2Cl_2 sec et 10.6 g de Et_3N (0.105 mole soit 1.53, qté stoechiométrique) ajoutée goutte à goutte 12.00 g de bromure de méthane sulfonyle²³ (excès 10%) en 30 min puis agit 15 min à 0°. On jette dans l'eau glacée, lave avec une solution aqueuse de HBr (à 10% en vol), puis avec une solution saturée de bicarbonate de sodium et lave deux fois avec une solution aqueuse saturée de NaBr; après séchage sur Na_2SO_4 et évaporation on obtient 23.43 g de mésylate brut (Rdt 94%) IR (liq): 1360 et 1175 (O-SO₂) et 1000 à 1150 avec max à 1055 (C-O). RMN (CDCl_3): 5.25 (d, 1H, $^3J = 1.5$), 5.15 (td, 1H, $^3J = 7$, $^5J = 1.5$), 3.65 (m, 4H), 3.05 (s, 3H), 1.85 (m, 2H), 1.30 (m, 21H). Masse: ($\text{M}^+ - \text{OEt}$) tr 287.0997, th 287.1010.

Bromuration du mésylate, accès à 5. On dilue le mésylate brut dans 175 ml de CHCl_3 et dissout 44.1 g de bromure de tétrabutylammonium (0.137 mole, 2 équivalents puis porte à reflux 2 h 30 (vérification de la disparition totale en RMN du signal à 3.05 ppm). Après évaporation du solvant sous vide, on triture avec du pentane, lave à l'eau, sèche sur Na_2SO_4 et distille. Rdt 17.1 g (75%) de liquide jaune pâle $E_{0.3} = 133-5^\circ$. IR (liq): 2235 faible (C=C), 1000 à 1150 avec max. à 1052 (C-O). RMN (CDCl_3): 5.32 (d, 1H, $^3J = 1.5$), 4.55 (td, 1H, $^3J = 7$, $^5J = 1.5$), 3.68 (m, 4H), 1.96 (m, 2H), 1.30 (m, 21H). Masse: ($\text{M}^+ - 1\text{H}$) tr 331.1282, th 331.1272.

(3) Bromo-4 dodécyne-2 al-1, 6

On ajoute sous azote à 60° pendant 30 min 3.33 g de 5 (0.01 mole) et 25 ml de HCO_2H pur. On refroidit à 0°, jette dans l'eau glacée et extrait au pentane. lave à l'eau et sèche sur Na_2SO_4 ; après évaporation du pentane puis du formiate d'éthyle on récupère 2.54 g (98%) de 6 pratiquement pur, qu'on engage directement dans l'étape suivante sans autre purification. L'échantillon

analytique a été distillé sous vide avec capillaire d'azote, mais avec environ 50% de perte de rendement (résinification au cours de la distillation): liquide jaune pâle à odeur forte, $E_{0.3} = 101-3^\circ$. IR (liq.): 2208 et 2288 (C=C) 1670 (CH=O). RMN (CCl_4): 9.30 (d, 1H, $^3J = 0.8$), 4.60 (td, 1H, $^3J = 7$, $^5J = 0.8$), 2.02 (m, 2H), 1.31 (m, 15H). Masse: ($\text{M}^+ + 1\text{H}$) tr 259.0704, th 259.0697.⁴⁷

(4) Bromo-6 tétradécène-2 yne-4 oate de méthyle 2(E) et 2(Z), 7(E) et 7(Z)

(a) Par réaction de Wittig avec le triphénylcarbométhoxy-méthylène phosphorane.²⁸ A 1.31 g de 6 (5.05 mmole) dans 10 ml CHCl_3 on ajoute à température ordinaire 1.86 g d'ylure (5.56 mmole) dissous dans 10 ml de CHCl_3 ; la réaction est instantanée. Après évaporation à sec. le résidu est trituré de pentane (3 × 30 ml) ce qui précipite l'excès d'ylure et la plupart de l'oxyde de triphénylphosphine dont on élimine les dernières traces par filtration du résidu soluble dans le pentane (1.63 g) sur une courte colonne de silice (éluant pentane-éther 9:1). On récupère ainsi 1.37 g (rdt 86%) d'un mélange d'isomères 7(E)/7(Z) = 80/20 d'après RMN) qu'on sépare par chromatographie sur colonne de silice sous basse pression (pentane-éther 95:5). On isole 0.95 g (rdt 60%) de 7(E) et 0.24 g (rdt 15%) de 7(Z) purs et perd une fraction intermédiaire correspondant à leur mélange (environ 10%).

(b) Par réaction d'Horner à partir de l'anion du triméthylphosphonoacétate.²⁷ A 0.51 g d'hydrure de sodium (suspension dans une huile minérale à 50% en poids) dans 20 ml de diméthoxyéthane, on ajoute goutte à goutte à 20°, sous azote, 1.85 g de triméthylphosphonoacétate (10.16 mmole) puis agit environ 1 h jusqu'à cessation du dégagement gazeux. On ajoute goutte à goutte l'aldéhyde brut 6 (résultant de la formolyse de 3.33 g de 5 (10 mmole)) dissous dans 5 ml de diméthoxyéthane. Après 30 min à température ambiante, on porte à reflux 30 min. Après refroidissement, le milieu est versé dans l'eau et extrait à l'éther; après lavages à l'eau, séchage sur Na_2SO_4 et évaporation, le résidu est filtré sur une courte colonne de silice (éluant pentane-éther 50:50) puis chromatographié sur colonne de silice Merck sous basse pression en éluant avec un mélange pentane-éther (98:2). On isole: successivement 2.05 g (rdt 65%) de 7(E) et 0.10 g (rdt 3%) de 7(Z). 7(E), liquide jaune-pâle, IR (liq): 2208 (C=C), 1722 (C=O), 1620 (C=C), 961 (CH=CH trans), RMN (CCl_4): 6.75 (dd, 1H, $^3J = 16$, $^5J = 2$), 6.22 (d, 1H, $^3J = 16$), 4.60 (td, 1H, $^3J = 7$, $^5J = 2$), 3.72 (s, 3H), 1.98 (m, 2H), 1.32 (m, 15H). Masse: ($\text{M}^+ - \text{OMe}$) tr 283.0679, th 283.0697.

Mode opératoire type de réduction de 7(E) ou 7(Z) par Cr^{2+} . Tétradécatriène-2E, 4, 5 oate de méthyle 2(E)

Dans un tube de Schlenk purgé à l'azote sec, on pèse en boîte sèche 1.24 g de CrCl_2 anhydre (10 mmole) puis sous azote agit avec 10 ml de THF et 5 ml de HMPT (30 mmole), ce qui donne une solution bleu-mauve. On refroidit à 0° et introduit à la seringue 0.40 ml (7 mmole) de AcOH anhydre (préalablement distillé sur P_2O_5) puis, après retour à 20°, ajoute en 5 min. une solution de 1.24 g de 7(E) (3.94 mmole) dans 10 ml de THF et maintient l'agitation 30 min. Par addition de quelques glaçons à la solution brunâtre obtenue, la couleur vire au vert; on ajoute dans un excès d'eau, extrait au pentane et lave bien à l'eau. Après séchage sur Na_2SO_4 et évaporation rapide (pour éviter le plus possible la polymérisation¹ de 2(E)), on chromatographie sur colonne de silice (Merck) sous basse pression (éluant pentane-éther 98:2). Après passage en tête de traces de 2(Z) (rdt < 1%) et de 8(E) (0.04 g, rdt 4%) on récolte une fraction de phéromone pure 2(E) (0.715 g, 77%), puis une faible fraction de 2(E) souillée de 9(E+Z) (rdt 2%), et, en queue de chromatographie 0.036 g (3%) de 10(E) et 0.018 g (2%) de 8(Z). La pureté des diverses fractions a été vérifiée par CCM ou CPV (pour les Rf et les temps de rétention voir Tableau 4). Des rendements identiques ont été obtenus en engendrant les ions chromeux par réduction de CrCl_3 avec LiAlH_4 dans le THF.¹⁶ 2(E), liquide incolore, polymérisant rapidement à l'état net,¹ bien conservé en solution dans le pentane à -20° , IR (liq.):^{4,9} 1950 (C=C=C), 1725 (C=O), 1637 (C=C), 988 (CH=CH trans). RMN (CCl_4):^{4,9} 7.09 (ddd, 1H, $^3J = 16.2$, $^2J = 11$, $^4J = 1$), 5.85 (ddtd, 1H, $^3J = 11$, $^4J = 6.5$, $^5J = 3.0$, $^4J = 12$), 5.78 (dd, 1H, $^3J = 16.2$, $^4J = 1.2$), 5.38 (qd, 1H, $^3J = 4J =$

6.5, $^5J = 1$), 3.67 (s, 3H), 2.07 (m, 2H, dont $^3J = 6.5$ et $^5J = 3$ d'après découplages de spin), 1.28 (m, 12H), 0.87 (t distordu, 3H). Masse (M^+): tr 236.1807, th 236.1776. (voir Tableau 4).

Tétradécatriène-2Z, 4, 5 oate de méthyle 2(Z)

Mode opératoire général, sans HMPT, avec AcOH: au départ de 0.31 g de 7(Z) (1.0 mmole) on récolte successivement par chromatographie (mêmes conditions): 0.044 g (18%) de 2(Z), 0.015 g (6%) de 8(E), 0.020 g (9%) de 2(E), 0.09 g (4%) de 9(E + Z) et 0.018 g (8%) de 8(E). 2(Z), solide blanc F = 20–25°. IR (liq) 1947 (C=C=C), 1726 (C=O), 1620 (C=C), absence de bande CH=CH trans vers 960–990. RMN (C_6D_6): 7.77 (ddtd, 1H, $^3J = 11$, $^4J = 6.5$, $^5J = 3$, $^6J = 1.5$), 6.45 (td, 1H, $^3J = ^5J = 11$, $^5J = 1.5$), 5.45 (dd, 1H, $^3J = 11$, $^4J = 1.5$), 5.05 (qd, 1H, $^3J = ^4J = 6.5$, $^5J = 1.5$), 3.38 (s, 3H), 1.92 (m, 2H, avec notamment $^3J = 6.5$ et $^5J = 3$ d'après découplages de spin), 1.27 (m, 12H), 0.92 (t distordu, 3H). Masse (M^+): tr 236.1770, th 236.1776. (voir Tableau 4).

Tétradécène-2E yne-4 oate de méthyle 8(E)⁴⁸

Mode opératoire général (THF, H₂O, col 3 du Tableau 1) à partir de 7(E), rdt = 21% (Tableau 4). 8(E): liq incol IR (liq): 2225 (C≡C), 1730 (C=O), 1627 (C=C), 965 (CH=CH trans). RMN (CCl_4): 6.76 (dt, 1H, $^3J = 16$, $^5J = 1.5$), 6.14 (d, 1H, $^3J = 16$), 3.91 (s, 3H), 2.38 (m, 2H, avec $^3J = 1.5$), 1.31 (m, 14H), 0.90 (t distordu, 3H). Masse (M^+): tr 236.1766, th 236.1776.

Tétradécène-2Z yne-4 oate de méthyle 8(Z)⁴⁸

Mode opératoire général (THF, H₂O, col 2 du Tableau 2), à partir de 7(Z), rdt 42%, impur (voir ci-dessous) (Tableau 4). 8(Z), liq incol, IR (CCl_4): 2220 (C≡C), 1725 (C=O), 1615 (C=C), absence de bande CH=CH trans vers 960–990. RMN (CCl_4): 6.05 (d, 1H, $^3J = 11$), 6.04 (d, 1H, $^3J = 11$), 3.71 (s, 3H), 2.40 (m, 2H), 1.33 (m, 14H), 0.90 (t distordu, 3H). Masse (M^+): 236.1759, th 236.1776. Bien que ne comportant qu'une tache en CCM, ce produit se trouve souillé d'une impureté décelable en CPV (Tableau 4), qui par de nouvelles chromatographies sur colonne basse pression n'a pas pu être isolée à l'état pur; cette impureté n'est pas discernable de 8(E) en RMN, mais en diffère en IR par une bande à 1745 cm^{-1} (C=O ester non conjugué) et à 2260 cm^{-1} (C≡C) ce qui est compatible avec la structure 10(Z).

Tétradécène-3E yne-5 oate de méthyle, 10(E)⁴⁹

Mode opératoire général, voir préparation de 2(E), rdt 3% (Tableau 4). 10(E), liq incol, IR (liq): 2220 (C≡C), 1745 (C=O), 1615 (C=C), 960 (CH=CH trans). RMN (CCl_4): 6.16 (dt, 1H, $^3J = 16$, $^5J = 6.5$), 5.41 (dt, 1H, $^3J = 16$, $^4J = 1$), 3.65 (s, 3H), 3.03 (d, 2H, $J = 6.5$), 2.26 (m, 2H), 1.33 (m, 12H), 0.90 (t distordu, 3H). Masse (M^+): tr 236.1755, th 236.1776.

Tétradécatriène-3, 4, 5 oate de méthyle 9(E + Z)

Mode opératoire général (THF, H₂O, col 3 du Tableau 1) à partir de 7(E), rdt 32% (Tableau 4). 9(E + Z), liq incol IR (liq) 0.025 mm) 2070 et 1640 faibles (C=C=C=C), 1750 (C=O). RMN (CCl_4): 5.53 m, 2H, résultant de la superposition des signaux des deux isomères avec pour l'un d'entre eux un triplet (par suite de l'identité de δ pour les deux protons cumulés) avec $^3J = ^5J = 6.5$, confirmé par découplages de spin avec les signaux à 3.15 et 2.15, 3.68 (s, 3H), 3.15 (d, 2H, $^3J = 6.5$), 2.15 (m, 2H, dont $^3J = 6.5$ d'après découplage de spin avec 5.53), 1.30 (m, 12H), 0.90 (t distordu, 3H). Masse (M^+): tr 236.1782, th 236.1776.

Induction asymétrique: réduction de 7(E) par Cr^{2+} en présence d'acide d-camphorique¹⁸

Après dissolution sous azote de 0.5 g de $CrCl_2$ (4 mmole) dans 6 ml de THF et 2 ml de HMPT (6 mmole) on introduit 0.44 g d'acide d-camphorique (2.2 mmole) puis une solution de 0.315 g de 7(E) (1 mmole) dans 2 ml de THF. La solution vire du violet au brun-vertâtre; après 1 h 30 à température ambiante, on jette dans l'eau, extrait à l'éther, lave abondamment à l'eau et sèche sur Na_2SO_4 . On isole par chromatographie sur colonne et sous basse pression (cf 2(E) ci-dessus) 179 mg (79%) de 2(E) dont on mesure le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{25} = -0.7^\circ$ (C = 2.15, n-hexane) soit une pureté optique de 0.4% d'après la valeur donnée par Mori et al.⁹

Remerciements—Les auteurs remercient très vivement le Prof. Goré pour ses précieux conseils et suggestions.

REFERENCES ET NOTES

- D. F. Horler, *J. Chem. Soc. (C)* 859 (1970).
- R. D. Landor, S. R. Landor et S. Mukasa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1638 (1971).
- C. Descoings, C. A. Henrick et J. B. Siddal, *Tetrahedron Letters* 3777 (1972).
- R. Baudouy et J. Goré, *Synthesis* 573 (1974).
- D. Michelot et G. Linstrumelle, *Tetrahedron Letters* 275 (1976).
- P. J. Kocienski, G. Cernigliaro et G. Feldstein, *J. Org. Chem.* 42, 353 (1977).
- M. Franck-Neumann et F. Brion, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 18, 688 (1979).
- W. H. Pirkle et C. W. Boeder, *J. Org. Chem.* 43, 2091 (1978).
- K. Mori, T. Nukada et T. Ebata, *Tetrahedron* 37, 1343 (1981).
- M. Hucho, *Tetrahedron* 36, 331, (1980); J. C. Clinet et G. Linstrumelle, *Nouv. J. Chim.* 1, 373 (1977) et réf. citées.
- Pour palier à l'instabilité de cet aldéhyde α -allénique, une complexation temporaire par le manganèse a été préconisée.
- M. Bertrand, G. Gil et J. Viala, *Tetrahedron Letters* 1595 (1979).
- A. Gorgues et A. Le Coq, *Tetrahedron Letters* 21, 5007 (1980) et réf. citées; pour l'hydrolyse des éthers triéniques cumulés, voir également R. G. Visser, L. Brandsma et T. J. Bos, *Tetrahedron Letters* 22, 2827 (1981).
- A. Gorgues, A. Le Coq, B. Le Doussal, résultats non publiés.
- P. Place, F. Delbecq et J. Goré, *Tetrahedron Letters* 3801 (1978).
- F. Delbecq, R. Baudouy et J. Goré, *Nouv. J. Chim.* 3, 321 (1979).
- Suggestion du Pr J. Goré: des acides plus forts, tels les acides carboxyliques permettent de modifier fortement la régiosélectivité des protonolyses d'organochromiques propargyllalléniques obtenues avec l'eau ou les alcools.^{15, 16, 18, 19}
- C. Verniere, B. Cazes et J. Goré, *Tetrahedron Letters* 22, 103 (1981).
- C. Verniere, Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Lyon, 23 Octobre 1981; B. Cazes, C. Verniere et J. Goré, *Tetrahedron Letters* 23, 3501 (1982).
- A. Gorgues et A. Le Coq, *Tetrahedron Letters* 4825 (1979).
- A. Gorgues et A. Le Coq, *Tetrahedron Letters*, 4723, (1975) et A. Le Coq et A. Gorgues, *Org. Synth.* 59, 13 (1979) pour une récente modification de la préparation par catalyse de transfert de phase solide liquide voir E. V. Dehmlov et M. Lissel, *Tetrahedron* 37, 1653 (1981).
- F. Barbot, L. Poncini, B. Randriandelina et P. Miginiac, *J. Chem. Res.*, (5) 343 (1981).
- Aisément préparé au départ du chlorure de méthane sulfonyle selon G. Sieber, *Ann. Chem.* 631, 180 (1960); la préparation de ce dérivé selon T. B. Johnson et J. M. Spraghe, *J. Am. Chem. Soc.* 1348 (1936) ne donne pas les rendements annoncés.
- R. K. Crossland et K. L. Servis, *J. Org. Chem.* 35, 3195 (1970).
- P. Place, M. L. Roumestant et J. Goré, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 169 (1976).
- A. Gorgues, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 529 (1974).
- W. S. Wadsworth et W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1733 (1961).
- A. Mercker, *Organic Reactions* Vol. 14, p. 270. Wiley, New York (1965).
- Y. Okude, S. Hirano, T. Hiyama et H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 3179 (1977).
- P. Place, C. Verniere et J. Goré, *Tetrahedron* 37, 1359 (1981).
- Nous avons vérifié que ces divers isomères sont bien des produits cinétiques: on n'observe aucune interconversion par traitement de chacun d'eux pendant 1/2 h avec l'organochromique issu du bromure de benzyle dans THF-HMPT en présence d'eau.
- Si l'on admet la classification des ligands (selon réf. 37, p. 62) l'eau et AcOH agissant simplement comme donneurs d'un doublet n vers le cation un acide carboxylique doit être un moins bon ligand du chrome (III) que l'eau, ce que confirment les énergies des orbitales n: W. L. Jorgensen et L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals*. Academic Press, New

- York, (1973); cas de l'eau, $E(\text{HO}) = -0.429$ u.a. (p. 70), cas de HCO_2H , $E(\text{HO}) = -0.481$ u.a. (p. 146) réf. transmise par le Dr. J. Y. Saillard que nous remercions.
- ³³Valeurs en accord avec celles précédemment signalées pour d'autres organométalliques alléniques, par ex., J. L. Moreau et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2549 (1973).
- ³⁴J. L. Moreau et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2175 (1970).
- ³⁵Cette déduction suppose que les coefficients d'extinction IR des vibrations $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ou $\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ dans les organochromiques B, A et C doivent être de grandeur comparable: ceci est en accord avec les observations faites pour des organométalliques en équilibre propargylallénique, voir par exemple: M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 977 (1962).
- ³⁶Pour une introduction générale à la discussion des SE sur des organométalliques insaturés (dérivés carbonylés, protons) voir M. Andrac et C. Prevost, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2284 (1964).
- ³⁷F. A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th Edn p. 727. Wiley, New York, (1980).
- ³⁸Sur l'ion $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{Cr}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5$, voir J. K. Kochi et D. O. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 5264 (1964), voir également R. P. A. Sneed, *Organochromium Compounds*, p. 130, Academic Press, New York (1975).
- ³⁹C. E. Castro et W. C. Kray, *J. Am. Chem. Soc.* 65, 2768 (1963); le mécanisme à 6 centres est implicitement suggéré pour rendre compte de la facilité d'hydrolyse de l'organochromique issu du chlorure d'allyle.
- ⁴⁰Le mécanisme $\text{S}_{\text{E}}\text{I}'$ suggéré lors de l'attaque de cétones sur le magnésien du bromure de crotyle, R. A. Benkeser, W. G. Young, W. E. Broxterman, D. A. Jones et S. J. Piaseczinski, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 132 (1969), a été réfuté ultérieurement⁴⁴; à l'inverse, il est retenu pour l'organochromique.⁴¹
- ⁴¹C. T. Buse et C. H. Heathcock, *Tetrahedron Letters* 1685 (1978); T. Hiyama, K. Kimura et H. Nozaki, *Tetrahedron Letters* 22, 1037 (1981).
- ⁴²H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 797 (1968).
- ⁴³C. Agami, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4032 (1967); en présence de HMPT, le mécanisme $\text{S}_{\text{E}}\text{I}$ qui peut rendre compte de la protonation d'organométalliques de type allylique (Mg, Zn, Al) ne nous paraît pas devoir être envisagé ici avec le Cr beaucoup moins électropositif.
- ⁴⁴H. Felkin et G. Roussi, *Tetrahedron Letters*, 4153, (1965); H. Felkin et C. Frajerman, *Tetrahedron Letters* 1045 (1970); H. Felkin, Y. Gault et G. Roussi *Tetrahedron* 26, 3761 (1970); H. Felkin, G. Frajerman et G. Roussi, *Ann. Chim.* 6, 17 (1971).
- ⁴⁵M. D. Fryzuck et B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 5491 (1978).
- ⁴⁶Déjà préparé au départ du magnésien de l'acétal propargylique: W. Von Gwinner, *Brevet français*, 1.584.471 du 26 déc. 1969, *Chem. Abstr.* 73, 98392 j, (1970); H. Esterbauer, *Monatsch. Chem.* 102, 824 (1971).
- ⁴⁷La présence de l'ion intense à $(\text{M}^+ + 1\text{H})$ est inattendue et résulte probablement d'une transformation thermique de 6 lors de l'introduction dans le spectromètre. Cette anomalie n'est pas observée pour $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CHBr}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHO}^{40}$ pour lequel les pics moléculaires et à $(\text{M} + 1)$ sont dans un rapport d'intensité convenable. Les spectres IR et RMN de 6 sont bien conformes avec ceux de cet autre analogue.
- ⁴⁸Les spectres IR et RMN de 8(E) et 8(Z) sont très semblables à ceux des dérivés $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Me}$ *trans* et *cis* (qui possèdent un groupement méthylène en moins) que nous avons obtenus (proportion 80:20) par réaction de Wittig entre l'undécyne-2 al et $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCHCO}_2\text{Me}$ au cours d'un autre travail (résultats non publiés).
- ⁴⁹J. O. Rodin, M. A. Leaffer et R. M. Silvertin, *J. Org. Chem.* 35, 3152, (1970) R. E. Doolittle, W. L. Roelofs, J. D. Solomon, R. T. Carde et Morton-Beroza, *J. Chem. Ecol.* 2, 399 (1976).