

REACTIVITE DES ORGANOMAGNESIENS VIS-A-VIS DE COMPOSES ACETYLENIQUES EN PRESENCE
DU COMPLEXE DE NICKEL $(PPh_3)_2NiCl_2$

J.G. DUBOUDIN, B. JOUSSEAUME* (avec la collaboration technique de A. SAUX)

Laboratoire de Chimie Organique, Université de Bordeaux I,
33405 TALENCE (FRANCE)

(Reçu le 28 juin 1978)

Summary

In the presence of dichlorobis(triphenylphosphine) nickel, acetylenic compounds undergo stereospecific or stereoselective syn addition of non reducing Grignard reagents. With reducing Grignard reagents, addition and reduction reactions are observed. These reactions yield vinylic organomagnesium compounds. A catalytic process is proposed to explain the experimental results.

Résumé

En présence de dichlorobis(triphénylphosphine) nickel, les organomagnésiens non réducteurs s'additionnent aux acétyléniques suivant des réactions de syn addition le plus souvent stéréospécifiques. Avec les organomagnésiens réducteurs, il y a compétition entre des réactions d'addition et de réduction. Ces réactions conduisent à la formation d'organomagnésiens vinyliques. Un processus catalytique est proposé pour rendre compte des résultats expérimentaux.

* Ce travail qui a fait l'objet de communications préliminaires (18,19) recouvre en partie la thèse de Doctorat ès Sciences de B. JOUSSEAUME.

INTRODUCTION

L'activation des organomagnésiens par les sels ou complexes de métaux de transition a donné lieu à de nombreux travaux et permis d'élargir le champ d'application de ces composés en synthèse organique (1-7). Sauf dans quelques cas particuliers, cyclisations intramoléculaires (8,9,10) ou addition à des diynes conjugués (11) (12), les organomagnésiens sont inertes vis-à-vis des acétyléniques non fonctionnels, ce qui nous a conduit à nous intéresser à l'activation de ces réactions, peu développée jusqu'alors. C'est ainsi que le bromure de méthylmagnésium réagit avec le diphenylacétylène, en présence de nombreux sels de métaux de transition (13) pour conduire à des mélanges de produits de mono, dialkylation et réduction. La même réaction étudiée en présence de complexes de rhodium $(PPh_3)_3RhBr$ (14), palladium L_2PdCl_2 ($L = PhC\equiv N$, norbornadiène) (15) et cobalt $(PPh_3)_3CoCl$, $(PPh_3)_2CoCl_2$ (16) conduit à la formation de mélanges complexes. Nous avons utilisé comme agents d'activation des complexes du nickel, lesquels se sont révélés être de remarquables catalyseurs (7) (17).

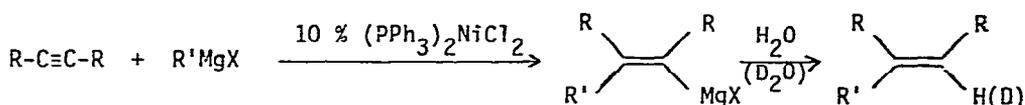
RESULTATS ET DISCUSSION

Nous envisagerons successivement les réactions des organomagnésiens non réducteurs, puis réducteurs (n'ayant pas ou au contraire possédant des atomes d'hydrogène sur le carbone en β de l'atome de magnésium).

I - Organomagnésiens non réducteurs

1) Acétyléniques symétriques

En présence de quantités catalytiques de dichlorobis(triphénylphosphine) nickel, les bromures de méthyl (18), aryl (19) et benzylmagnésium s'additionnent suivant des réactions stéréospécifiques ou stéréosélectives de syn addition pour conduire à des organomagnésiens vinyliques qui, après hydrolyse, donnent des alcènes à double liaison trisubstituée :



La réaction, lente, a lieu au reflux de l'éther ou du benzène (cf. Tableau 1).

Les configurations des composés II ont été établies par RMN à partir du spectre de l'isomère II-Z synthétisé par arylation du chloro-3

Tableau 1 : Addition d'organomagnésiens non réducteurs sur des acétyléniques symétriques.

Acétylénique	RMgBr	Solvant Durée (h)	Alcène	Eb(° /mmHg) Rdt (%) (d)
Ph-C≡C-Ph	MeMgBr	Et ₂ O 50	Ph(Me)C=CHPh I-Z (a)	98/0,1
				65
	PhMgBr	C ₆ H ₆ 50	Ph ₂ C=CHPh (b)	150/0,1
				50
pMeOPhMgBr	C ₆ H ₆ 70	Ph(pMeOPh)C=CHPh (c)	150-5/0,1	
			70	
PhCH ₂ MgBr	C ₆ H ₆ 90	Ph(CH ₂ Ph)C=CHPh Z : 61 % E : 39 %	145-50/0,2	
			48	
Et-C≡C-Et	PhMgBr	Et ₂ O 48	Et(Ph)C=CHEt II E : 90 % Z : 10 %	102-5/30
				30
	pMeOPhMgBr	C ₆ H ₆ 48	Et(pMeOPh)C=CHEt III-E	120-5/30
				17
pMePhMgBr	Et ₂ O 120	Et(pMePh)C=CHEt IV-E	115-20/30	
			33	
Pr-C≡C-Pr	PhMgBr	Et ₂ O 120	Pr(Ph)C=CHPr V-E	127-32/30
				31
pMePhMgBr	Et ₂ O 100	Pr(pMePh)C=CHPr VI-E	125-30/30	
			38	

(a) (b) La deutériolyse conduit à des alcènes dont le taux de deutériation est supérieur à 98 %.

(c) Les deux isomères obtenus n'ont pu être séparés.

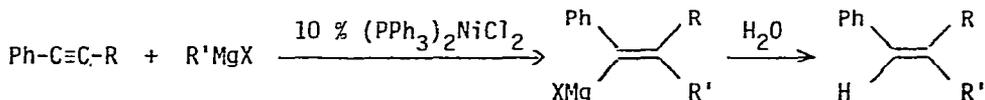
(d) Rendement calculé par rapport à la quantité d'acétylénique mise en jeu dans la réaction.

hexène-3 'Z' (20), lui-même obtenu par addition de HCl sur l'hexyne-3 (21). Les configurations de III, IV, V et VI ont été réalisées par comparaison de leurs spectres de RMN avec ceux de II-Z et II-E.

La réaction entre l'hexyne-3 ou l'octyne-4 et le bromure de méthylmagnésium ne conduit pas à la formation de magnésiens vinyliques. On isole seulement les composés $\begin{matrix} R & & R \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ Me & & Me \end{matrix}$, R = Et (VII), nPr (VIII), avec de faibles rendements, (VII : Rdt = 12 % ; VIII : Rdt = 14 %), accompagnés de fractions importantes de produits de polymérisation de l'alcyne. Le diméthyl-3,4 hexène-3 (VII) présente en spectrométrie Raman, dans la région des vibration $\nu(C=C)$, une bande à 1665 cm^{-1} . Nous lui avons attribué la configuration Z, l'isomère E préparé par une autre voie (22) présentant une absorption à 1672 cm^{-1} . Le spectre du composé VIII possédant une bande à 1662 cm^{-1} nous lui avons attribué la configuration Z.

2) Acétyléniques dissymétriques (Ph-C≡C-R, R=alkyl)

Nous avons observé dans la plupart des cas une réaction d'addition régio et stéréosélective :



Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.

L'addition du bromure de phénylmagnésium au phényl-1 méthyl-3 butyne-1 (R = iPr) et au phényl-1 diméthyl-3,3 butyne-1 (R = tBu) a lieu seulement dans le benzène et n'est pas stéréospécifique. Une élévation de température a pour effet d'accroître la vitesse de réaction mais d'abaisser sa stéréosélectivité. La faible réactivité de ces composés peut s'expliquer par l'intervention d'effets stériques lors de l'approche des réactifs, liés à l'accroissement de la substitution sur le carbone en α de la triple liaison.

A part l'hydrolyse et la deutériolyse nous n'avons pas réalisé d'étude systématique de la réactivité des organomagnésiens vinyliques obtenus. Cependant, quelques essais ont montré qu'ils sont transformés facilement par carbonatation en acides α éthyléniques. Par contre, l'iodolyse ainsi que l'alcoylation de ces espèces se fait difficilement, ceci tient vraisemblablement au fait que la double liaison très substituée crée une gêne stérique importante autour de l'atome de métal.

II - Organomagnésiens réducteurs

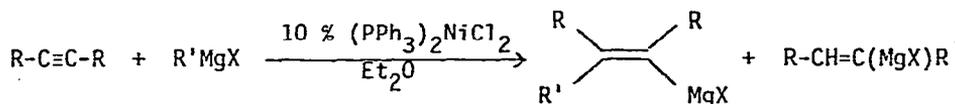
L'action des organomagnésiens réducteurs sur des hydrocarbures

Tableau 2 : Addition d'organomagnésiens non réducteurs sur des acétyléniques Ph-C≡C-R.

Acétylénique	R'MgX	Solvant, Durée (h) Température	Alcène	Eb (°/mmHg) Rdt (%)
Ph-C≡C-Me	MeMgBr	Et ₂ O-HMPT 1/1 74 reflux	PhCH=CMe ₂	80-5/30 20
Ph-C≡C-Et	MeMgBr	Et ₂ O 70 reflux	PhCH=C(Et)Me IX-Z	100/30 31
Ph-C≡C-Me	PhMgBr	Et ₂ O 48 reflux	I-E (a)	140/0,3 54
Ph-C≡C-Me	pMePhMgBr	Et ₂ O 80 reflux	PhCH=C(pMePh)Me E	140-5/0,2 41
Ph-C≡C-Et	PhMgBr	Et ₂ O 48 reflux	PhCH=C(Ph)Et X-E	108-10/0,1 53
Ph-C≡C-iPr	PhMgBr	C ₆ H ₆ 60° 72	PhCH=C(Ph)iPr XI E : 82 % Z : 18 %	115-20/0,1 55
Ph-C≡C-tBu	PhMgBr	C ₆ H ₆ 60° 80	PhCH=C(Ph)tBu XII E : 95 % Z : 5 %	120-30/0,1 59

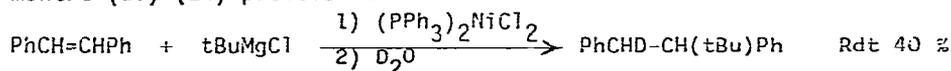
(a) La deutériolyse conduit à I-E deutérié à 98 %.

acétyléniques conduit à deux réactions concurrentes : une réaction de syn addition et une réaction de réduction (par addition de "HMgX") en général non stéréospécifique. D'une manière générale, nous avons constaté que le pouvoir réducteur des organomagnésiens diminue suivant la séquence EtMgBr > iPrMgBr > tBuMgCl.

1) Acétyléniques symétriques

Les résultats obtenus, après hydrolyse, sont présentés tableau 3.

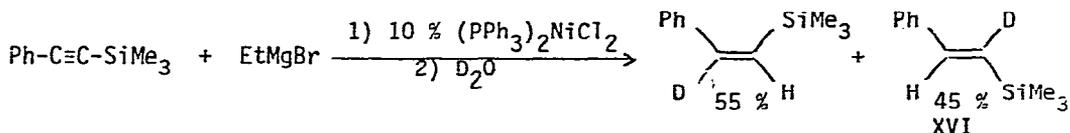
Les bromures d'éthyl et d'isopropylmagnésium réagissent avec le diphénylacétylène pour conduire, après hydrolyse, à des produits de syn addition et des produits de réduction Z et E. Avec le chlorure de tertio-butylmagnésium, on note, en plus de ces composés, la présence de diphényl-1,2 diméthyl-3,3 butane(XIII). Les résultats de deutériolyse montrent que, outre la réduction par "HMgX", il intervient un autre type de réduction conduisant à la formation de trans stilbène. XIII provient de l'addition du chlorure de tertio-butylmagnésium au trans stilbène ainsi formé, comme il a été montré (23) (24) précédemment.

2) Acétyléniques dissymétriquesa) acétylénique hydrocarbonés

Suivant la nature de l'organomagnésien et des substituants liés à la triple liaison la réduction peut être soit univoque (R = iPr, tBu), soit accompagnée d'addition (cf. tableau 4).

b) acétylénique siliciés

Seule une réaction de réduction intervient avec ces composés. Avec le phényltriméthylsilylacétylène elle n'est ni régio ni stéréosélective :



Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu lors de la réduction de ce même composé par l'hydrure de diisobutylaluminium (25) ; la réduction est vraisemblablement de type syn, mais l'espèce vinylique gem dimétallée formée s'isomérisse, conduisant à XVI après deutériolyse.

(Suite sur la page 218)

Tableau 3 : Action d'organomagnésiens réducteurs sur des acétyléniques symétriques.

Acétylénique	RMgX	Solvant Durée (h)	Produit d'addition	Produits de Z réduction E	Eb (° /mmHg) Rdt (%)
Ph-C≡C-Ph	EtMgBr	Et ₂ O 120	X-Z 26 %	PhCH=CHPh (b) 55 % 19 %	100-20/0,1 15 (d)
Ph-C≡C-Ph	iPrMgBr	Et ₂ O 90	XI-Z 35 %	PhCH=CHPh (b) 45 % 20 %	100-30/0,1 25 (d)
Ph-C≡C-Ph	tBuMgCl	Et ₂ O 72	XII-Z 38 %	PhCH=CHPh 8 % (b) (c) 41 %	100-25/0,1 21 (d)
Pr-C≡C-Pr	EtMgBr	Et ₂ O-C ₆ H ₆ 120 (1/1)	PhCH ₂ CH(Ph)tBu XIII 13 % (b)	PrCH=CHPr (b) 100 %	90/260 60 (e)

(a) Pourcentage relatif des produits dans le mélange

(b) La deutériolyse conduit à des produits deutériés à 98 %

(c) Par deutériolyse, produit deutérié à 70 %

(d) Rendement en produit d'addition

(e) Rendement en produit de réduction.

Tableau 4 : Action d'organomagnésiens réducteurs sur des acétyléniques dissymétriques.

Acétylénique	RMgX	Solvant Durée (h)	Produit d'addition	Produits de Z. réduction E.	Eb (°/mmHg) Rdt (%)
Ph-C≡C-Me	EtMgBr	Et ₂ O 96	IX-E 40 % (a)	PhCH=CHMe 32 % (a) 28 % (b)	88-98/30 15 (f)
Ph-C≡C-Me	iPrMgBr	Et ₂ O 48	PhCH=C(iPr)Me XIV 91 %	PhCH=CHMe 8 % 1 %	95-105/30 24 (f)
Ph-C≡C-Et	EtMgBr	Et ₂ O 90	PhCH=CET ₂ 24 %	PhCH=CHET 52 % 24 %	160-20/30 18 (f)
Ph-C≡C-Et	iPrMgBr	Et ₂ O 120	PhCH=C(iPr)Et XV 57 %	PhCH=CHET 27 % 16 %	102-127/30 26 (f)
Ph-C≡C-iPr	EtMgBr	Et ₂ O 96		PhCH=CHiPr 100 %	95/30 50 (g)
Ph-C≡C-tBu	EtMgBr	Et ₂ O 96		PhCH=CHtBu (c) 100 %	98/30 48 (g)
Ph-C≡C-tBu	iPrMgBr	C ₆ H ₆ 90		PhCH=CHtBu 88 % 12 %	94/30 42 (g)

Ph-C≡C-tBu	tBuMgCl	C ₆ H ₆ 100	PhCH=CHtBu 85 %	96/30 40 (g)
Ph-C≡C-SiMe ₃	EtMgBr	Et ₂ O 120	PhCH=CHSiMe ₃ 55 % (d) 45 %	105/25 51 (g)
nBu-C≡C-SiMe ₃	EtMgBr	Et ₂ O 100	nBuCH=CHSiMe ₃ 34 % (e) 66 %	120-30/7 65 (g)

(a) Après deutériolyse, taux de deutériation : 95 %

(b) Après deutériolyse, taux de deutériation : 70 %

(c) Après deutériolyse, taux de deutériation : 98 %

(d) Après deutériolyse, taux de deutériation : alcène (Z) : 95 %, alcène (E) : 90 %

(e) Taux de deutériation des alcènes (Z) et (E) après deutériolyse : 92 %

(f) Rendement en produit d'addition

(g) Rendement en produit de réduction.

La réduction du triméthylsilyl-1 hexyne-1 est régiospécifique le magnésium se fixant sur le carbone porteur du groupe triméthylsilyle, mais non stéréospécifique (cf. tableau 4).

PROCESSUS CATALYTIQUE

Pour rendre compte de nos résultats nous proposons le cycle catalytique présenté schéma 1.

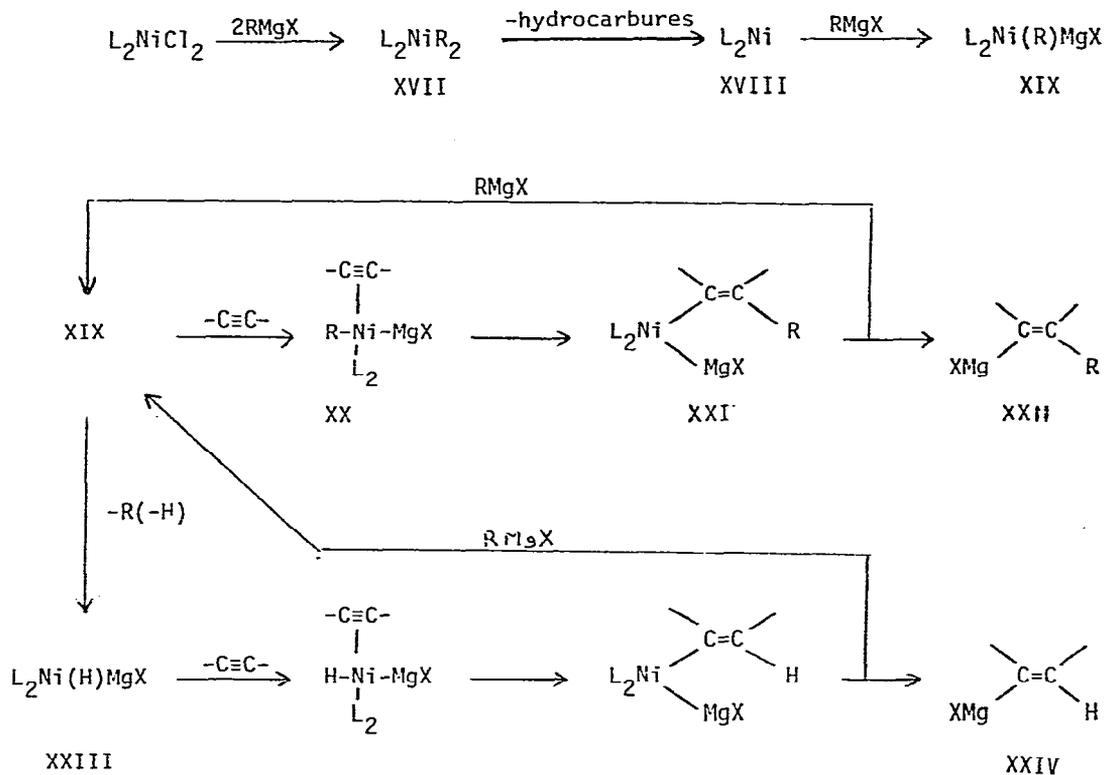


Schéma 1 : Processus catalytique des réactions des organomagnésiens avec les acétyléniques.

L'organomagnésien (RMgX) en excès, réagit avec le complexe $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$ pour conduire à $(\text{PPh}_3)_2\text{NiR}_2$ (XVII) (26). Ce complexe, instable, se décompose en hydrocarbures et L_2Ni (XVIII) (27). L'addition de RMgX sur XVIII mènerait à XIX, dont l'existence a déjà été postulée (28) (29). Le fait qu'un complexe du nickel à liaison Ni-Mg ait pu être synthétisé (30) est en faveur de cette hypothèse. La complexation de XIX par l'acétylénique condui-

rait à XX qui évoluerait ensuite par migration du groupe R pour donner XXI. Enfin, XXI, en présence d'acétylénique et de RMgX conduirait à XXII.

Dans le cas des organomagnésiens réducteurs, XIX subirait une décomposition totale ou partielle menant à un nouveau complexe (XXIII) à liaison Ni-H (7) (31). En effet, on sait que les complexes σ -alkyle du nickel, à groupe alkyle possédant des hydrogènes en β , se décomposent en général par une réaction de β élimination conduisant à une oléfine et un hydrure métallique (32). La réaction de XXIII avec l'acétylénique conduirait à XXIV suivant le même schéma que précédemment.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur appareils Perkin Elmer R12 ou Varian 160 (solvant CCl_4 , référence interne TMS), et ceux de diffusion sur un spectrographe Raman CODERG type CH-1 à source laser He-Ne. Les analyses chromatographiques ont été faites sur appareils HEWLETT PACKARD 5750 ou INTERSMAT IGC 12 FL ; colonnes utilisées: 10 % Apiezon L (2,10 m) et 10 % Silicone DC550 (2 m) sur Chromosorb W (AW,DMCS).

Matières premières

Les organomagnésiens ont été préparés dans l'éther à partir de magnésium sublimé fourni par la Société des Métaux Spéciaux, (impuretés, ppm : Cu < 10, Ni < 10, Mn < 20, Si < 30, Al < 20, Fe < 20, Pb < 20, Ca < 100, Zn < 100, Sn < 100) conservés en ampoule sous argon et dosés avant emploi.

Le dichlorobis(triphénylphosphine) nickel a été préparé suivant (33)

Les acétyléniques symétriques sont des produits commerciaux. Les acétyléniques dissymétriques ont été synthétisés selon (34).

Produits de référence

Le diméthyl-3,4 hexène-3 E (VII-E) a été synthétisé suivant (22)

$$\text{Eb}_{765} = 115^\circ - 116^\circ ; \text{Rdt global } 10 \% ; \text{Raman } \nu_{\text{C}=\text{C}} = 1672 \text{ cm}^{-1}$$

Le phényl-3 hexène-3 Z (II-Z) a été préparé suivant (20) et (21)

$$\text{Eb}_{30} = 95 - 107^\circ ; \text{Rdt global } 12 \%$$

Mode opératoire général

On ajoute à une suspension de 0,002 mole de $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$ dans 30 ml d'éther sec, sous azote, à 0°C , un mélange de 0,02 mole d'acétylénique et

0,04 mole de magnésien (= 2 M sauf tBuMgCl : 1 M). Après 1 h à température ambiante, le solvant est porté au reflux. S'il y a lieu, on ajoute un autre solvant et l'éther est distillé. Le milieu est ensuite hydrolysé avec une solution saturée de NH_4Cl . Après extraction, les produits sont distillés. Les rendements donnés sont relatifs aux produits obtenus après distillation.

Les configurations des éthyléniques disubstitués ont été établies par détermination des valeurs des constantes de couplage entre protons éthyléniques. ($\text{PhCH}=\text{CHMe}$: $J(\text{Z}) = 11$ Hz, $J(\text{E}) = 16$ Hz ; $\text{PhCH}=\text{CHEt}$: $J(\text{Z})=11,5$ Hz, $J(\text{E}) = 14,5$ Hz ; $\text{PhCH}=\text{CHiPr}$: $J(\text{Z}) = 12$ Hz ; $\text{PhCH}=\text{tBu}$: $J(\text{Z}) = 12,5$ Hz ; $\text{PhCH}=\text{CHSiMe}_3$: $J(\text{Z}) = 13,3$ Hz, $J(\text{E}) = 19$ Hz ; $\text{nBuCH}=\text{CHSiMe}_3$: $J(\text{Z}) = 13$ Hz, $J(\text{E}) = 18$ Hz).

Les caractéristiques RMN des oléfines trisubstituées sont présentées ci-après (les valeurs des déplacements chimiques δ sont exprimées en ppm).

$\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CHPh}$ (I-Z) : 7,13 et 6,93 (s, 10 H) ; 6,40 (q, 1 H) ; 2,15 (d, 3 H) ; $J(\text{H}-\text{CH}_3) = 1,4$ Hz. I-E : 7,26 (s, 10 H) ; 6,78 (s, 1 H) ; 2,23 (d, 3 H).

$\text{Ph}(\text{PhCH}_2)\text{C}=\text{CHPh}$, isomère Z : 7,10 (m, 15 H) ; 6,42 (t, 1 H) ; 3,75 (d, 2 H) ; $J(\text{H}-\text{CH}_2) = 1,2$ Hz. Isomère E : 7,23 (m, 15 H) ; 7,05 (s, 1 H) ; 4,10 (s, 2 H).

$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{Ph})\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, II-Z : 7,16 (m, 5 H) ; 5,38 (t, 1 H) ; 2,33 (q, 2 H) ; 1,92 (m, 2 H) ; 0,93 (t, 6H). II-E : 7,21 (s, 5 H) ; 5,56 (t, 1 H) ; 2,50 (q, 2 H) ; 2,20 (m, 2 H) ; 1,02 (m, 6 H).

$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{pCH}_3\text{OPh})\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, III-E : 6,97 (m, 5 H) ; 5,50 (t, 1 H) ; 3,80 (s, 3 H) ; 2,46 (q, 2 H) ; 2,20 (m, 2H) ; 1,02 (m, 6 H).

$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{pCH}_3\text{Ph})\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, IV-E : 7,08 (m, 5 H) ; 5,56 (t, 1 H) ; 2,47 (q, 2 H) ; 2,30 (s, 3 H) ; 2,20 (m, 2 H) ; 1,02 (m, 6 H).

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Ph})\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, V-E : 7,20 (s, 5 H) ; 5,58 (t, 1 H) ; 2,48 (t, 2 H) ; 2,19 (q, 2 H) ; 1,70 (m, 4 H) ; 1,05 (m, 6 H).

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{pCH}_3\text{Ph})\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, VI-E : 7,08 (m, 5 H) ; 5,58 (t, 1 H) ; 2,30 (s, 3H) ; 2,28 (m, 4 H) ; 1,71 (m, 4 H) ; 1,08 (m, 6 H).

$\text{PhCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$, IX-Z : 7,15 (s, 5 H) ; 6,23 (m, 1 H) ; 2,21 (m, 2 H) ; 1,83 (d, 3 H) ; 1,05 (t, 3 H), $J(\text{H}-\text{CH}_3)=1,5$ Hz. IX-E : 7,16 (s, 5 H) ; 6,23 (m, 1H) ; 2,31 (q, 2 H) ; 1,83 (d, 3 H) ; 1,12 (t, 3 H) ; $J(\text{H}-\text{CH}_3)=1,2$ Hz.

$\text{PhCH}=\text{C}(\text{pCH}_3\text{Ph})\text{CH}_3$ isomère E : 7,20 (m, 10 H) ; 6,77 (m, 1 H) ; 2,38 (s, 3 H) ; 2,24 (d, 3 H).

$\text{PhCH}=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_3$, X-Z : 7,18 et 6,95 (m, 10 H) ; 6,38 (t, 1 H) ; 2,52 (m, 2 H) ; 1,06 (t, 3 H) ; $J(\text{H}-\text{CH}_2)=1,2$ Hz. X-E : 7,26 (s, 10 H) ; 6,66 (s, 1 H) ; 2,72 (q, 2 H) ; 1,03 (t, 3 H).

$\text{PhCH}=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, XI-Z : 7,20 et 6,92 (m, 10 H) ; 6,36 (d, 1 H) ; 2,73 (m, 1 H) ; 1,11 (m, 6 H) ; $J(\underline{\text{H}}-\text{CH})=1$ Hz. XI-E : 7,20 (s, 10 H) ; 6,28 (s, 1 H) ; 3,60 (m, 1H) 1,07 (d, 6 H).

$\text{PhCH}=\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{CH}_3)_3$, XII-Z : 7,22 et 6,89 (m, 10 H) ; 6,51 (s, 1 H) ; 1,20 (s, 9 H) XII-E : 7,22 (s, 10 H) ; 6,42 (s, 1 H) ; 1,00 (s, 9 H).

$\text{PhCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, XIV-E : 7,10 (s, 5 H) ; 6,20 (s, 1 H) ; 2,38 (m, 1 H) ; 1,77 (d, 3 H) ; 1,08 (d, 3 H) ; $J \underline{\text{H}}-\text{CH}_3=1,2$ Hz.

$\text{PhCH}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, XV-E : 7,18 (s, 5 H) ; 6,23 (s, 1 H) ; 2,26 (m, 2 H) ; 1,13 (d, 6 H) ; 1,05 (t, 3 H).

Dans le cas des méthyl-3 diphényl-1,2 butènes-1 (XI-Z et XI-E) nos attributions de configuration sont en désaccord avec celles rapportées par CASY (35). Cet auteur a déterminé leur configuration en comparant les différences de déplacement chimique des hydrogènes éthyléniques de ces composés avec celles des diphényl-1,2 butènes-1 (X) et diphényl-1,2 propènes-1 (I-Z et I-E) pour lesquels on observe $\delta_{\text{H}}(\text{E}) > \delta_{\text{H}}(\text{Z})$. En se basant sur cette observation CASY attribue la configuration E au méthyl-3 diphényl-1,2 butène-1 (XI) dont l'hydrogène éthylénique présente le plus grand déplacement chimique. Or, on observe pour ces composés une inversion des valeurs des déplacements chimiques de l'hydrogène éthylénique, que l'on retrouve également pour les diméthyl-3,3 diphényl-1,2 butènes-1 (XII). Notre attribution est en accord avec celle rapportée récemment par LAURENT (36).

Les configurations des composés XIV et XV pour lesquels nous ne disposons que d'un seul isomère ont été établies en considérant que la réaction procède, comme dans le cas de l'addition du bromure d'éthylmagnésium au phényl-1 propyne-1, suivant une syn addition.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - M.S. KHARASCH et E.K. FIELDS, J.Amer.Chem.Soc., 63, (1941), 2316.
- 2 - H. FELKIN et G. SWIERCZEWSKI, Tetrahedron Letters (1972), 1433.
- 3 - K. TAMAQ, M. ZEMBAYASHI, Y. KISO et M. KUMADA, J.Organometal.Chem., 55, (1973), C91.
- 4 - R.J.P. CORRIU, J.P.R. MASSE et B. MEUNIER, *ibid.*, 55, (1973), 73 .
- 5 - H.L. FINKBEINER et G.D. COOPER, J.Org.Chem., 26, (1961), 4779.
- 6 - A. HOREAU, L. MENAGER et H. KAGAN, Bull.Soc.Chim.Fr., (1971), 3571.
- 7 - H. FELKIN et G. SWIERCZEWSKI, Tetrahedron, 31, (1975), 2735.
- 8 - S.A. KANDIL et R.E. DESSY, J.Amer.Chem.Soc., 88, (1966), 3027.
- 9 - H.R. WARD, *ibid.*, 89, (1967), 5517.

- 10 - H.G. RICHEY Jr. et A.M. ROTHMAN, *Tetrahedron Letters*, (1969), 1457.
- 11 - G.I. PIS'MENNAYA, L.A. CHERKASOV, A.A. PETROV, K.V. BAL'YAN, *Zh. Org.Khim.*, 7, (1971), 2339.
- 12 - P. BATTIONI et M.P. CADIOT, *Actualité Chimique*, 7 (1974), 54.
- 13 - H.H. ZEISS et J.R.C. LIGHT, *J.Organometal.Chem.*, 21, (1970), 517.
- 14 - M. MICHMAN et M. BALOG, *ibid.*, 31, (1971), 395.
- 15 - N. GARTY et M. MICHMAN, *ibid.*, 36, (1972), 391.
- 16 - M. MICHMAN, B. STEINBERGER et S. GERSHONI, *J.Organometal.Chem.*, 113, (1976), 293.
- 17 - P.W. JOLLY et G. WILKE, *The organic chemistry of nickel*, vol. 2, Academic Press, New-York 1974.
- 18 - J.G. DUBOUDIN et B. JOUSSEAUME, *J.Organometal.Chem.*, 44, (1972), C1.
- 19 - J.G. DUBOUDIN et B. JOUSSEAUME, *C.R.Acad.Sc.*, 276, (1973), 1421.
- 20 - R.J.P. CORRIU et J.P. MASSE, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, (1972), 144.
- 21 - R.C. FAHEY et D.J. LEE, *J.Amer.Chem.Soc.*, 90, (1968), 2124.
- 22 - M. GUISET, I. PLOUZENNEL, M. MOUDACHIROU et R. MAUREL, *Bull.Soc.Chim.Fr.* (1972), 4418.
- 23 - B. JOUSSEAUME, *Thèse de Troisième cycle*, Bordeaux 1973.
- 24 - B. CLIN, B. JOUSSEAUME et J.G. DUBOUDIN, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, (1974), 1293.
- 25 - J.J. EISCH et M.W. FOXTON, *J.Org.Chem.*, 36, (1971), 3520.
- 26 - P.W. JOLLY et G. WILKE, *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press, Londres, 1974, Vol. 1, p. 168.
- 27 - C. CHUIT, H. FELKIN, C. FRAJERMAN, G. ROUSSI et G. SWIERCZEWSKI, *J.Organometal.Chem.*, 127, (1977), 371, et références citées.
- 28 - H. FELKIN et G. SWIERCZEWSKI, *Tetrahedron Letters*, (1972), 1433,
- 29 - E. COLOMER, R.J.P. CORRIU et B. MEUNIER, *J.Organometal.Chem.*, 71, (1974), 197.
- 30 - H. FELKIN et P.J. KNOWLES, *ibid.*, 37, (1972), C 14.
- 31 - H. FELKIN, E. JAMPÉL-COSTA et G. SWIERCZEWSKI, *ibid.*, 134, (1977), 265, et références citées.
- 32 - S. OTSUKA, A. NAKAMURA, T. YOSHIDA, M. NARUTO et K. ATAKA, *J.Amer.Chem.Soc.* 95, (1973), 3180.
- 33 - K. YAMAMOTO, *Bull.Chem.Soc.Jap.*, 27, (1954), 501.
- 34 - B.S. KUPIN et A.A. PETROV, *Zh.Obshch.Khim.*, 31, (1961), 2958.
- 35 - A.F. CASY, A. PARULKAR et P. POCHA, *Tetrahedron*, 24, (1968), 3031.
- 36 - Y. DIAB, A. LAURENT et P. MISON, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, (1974), 2204.