

ETUDE DU COMPORTEMENT D'ORGANOMETALLIQUES (M = Zn, Mg, Li) VIS A VIS D'ENYNES CONJUGUES

II *. CAS DES ENYNES FONCTIONNELS: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')-(\text{CH}_2)_n-\text{R}''$; INFLUENCE DE LA STRUCTURE SUR LA REACTIVITE ET LA RÉGIO- SELECTIVITE

G. COURTOIS et L. MIGINIAC

Laboratoire de Synthèse Organique, Groupe de Recherches de Chimie Organique, Université de Poitiers, 86022 Poitiers (France)

(Reçu le 3 mars 1976)

Summary

Reactive organometallic compounds such as allyl-zinc, -magnesium, -lithium and saturated lithium compounds are shown to readily undergo addition reactions with functionally conjugated enynes: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')-(\text{CH}_2)_n-\text{R}''$ ($\text{R}'' = \text{OH}, \text{OC}_4\text{H}_9, \text{NHC}_2\text{H}_5, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$), but the reactivity is reduced when the steric hindrance around the double bond is increased. With each organometallic compound used, this reaction is regioselective: 3,4 addition with organozinc compounds, 1,2 addition with organolithium compounds (allyl-, butyl-) and both 1,2 and 1,4 addition with organomagnesium compounds.

Résumé

Il est montré que la réactivité des zinciques, magnésiens, lithiens allyliques et lithiens saturés vis à vis d'énynes conjugués fonctionnels: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')-(\text{CH}_2)_n-\text{R}''$ ($\text{R}'' = \text{OH}, \text{OC}_4\text{H}_9, \text{NHC}_2\text{H}_5, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$), est généralement bonne, mais elle peut être modifiée dans une certaine mesure par la présence de substituants sur la double liaison; par contre, pour un métal donné, la réaction est régiosélective quelle que soit la structure de l'ényne: addition 3,4 pour le zincique (mono-addition et bis-addition quand la structure n'est pas encombrée), addition 1,2 pour les lithiens RLi quelle que soit la nature de R et, à la fois addition 1,2 et addition 1,4 pour les magnésiens, les proportions 1,2/1,4 dépendant surtout de la nature du groupement fonctionnel R'' .

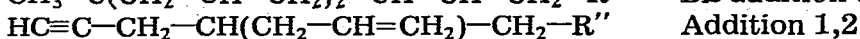
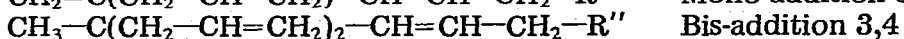
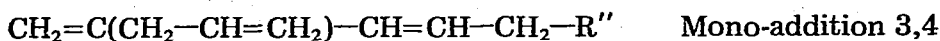
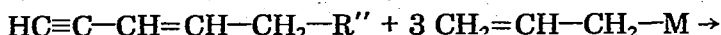
* Pour partie I voir réf. 15.

Introduction

Il a été récemment montré [1] que des organométalliques réactifs tels que les zinciques, magnésiens, lithiens allyliques et lithiens saturés peuvent donner lieu, dans des conditions usuelles, à une réaction d'addition aux énynes conjugués, simples et α -fonctionnels: $\text{HC}^4\equiv\text{C}^3-\text{C}^2\text{H}=\text{C}^1\text{H}-\text{CH}_2-\text{R}''$ ($\text{R}'' = \text{alcoyle, OH, OC}_4\text{H}_9, \text{NHC}_2\text{H}_5 \text{ et } \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$).

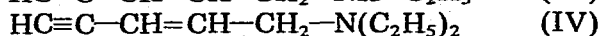
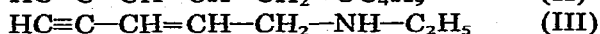
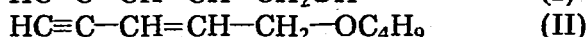
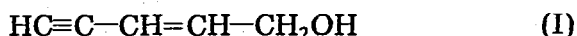
Les caractères généraux de cette réaction ont été étudiés et il apparaît notamment que la régiosélectivité de la réaction dépend essentiellement de la nature du métal de l'organométallique; en effet un zincique s'additionne uniquement en 3,4 (mono-addition et bis-addition), un lithien en 1,2 et un magnésien à la fois en 1,2 et 1,4.

C'est ainsi que lors de l'action de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{M}$, on peut obtenir, selon la nature de M, un ou deux des quatre produits suivants:

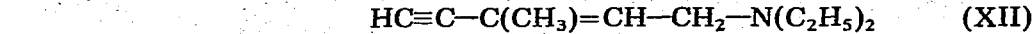
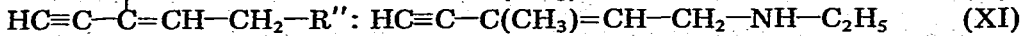
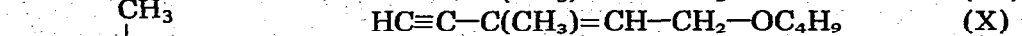
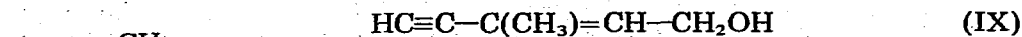
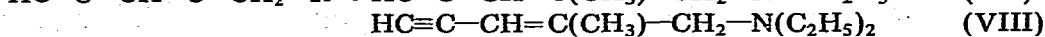
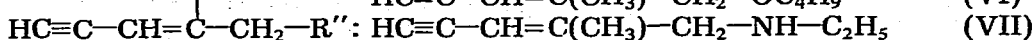
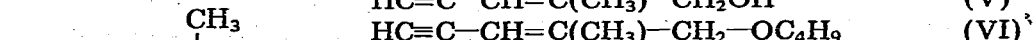
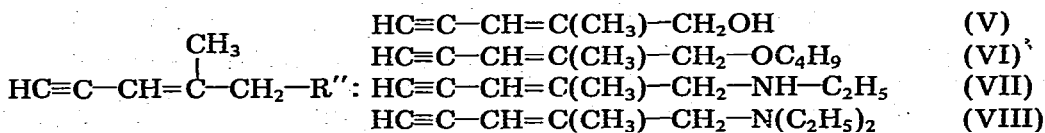


Dans le mémoire précédent [15], nous avons étudié le comportement de ces organométalliques vis à vis de carbures $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')$; dans le présent travail, nous nous sommes proposés d'examiner le comportement de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{M}$ et $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ vis à vis d'énynes fonctionnels, diversement substitués, afin d'étudier l'influence de la structure sur la réactivité et sur la régiosélectivité de la réaction.

Notre étude sera effectuée comparativement aux expériences déjà réalisées [1] avec les composés:

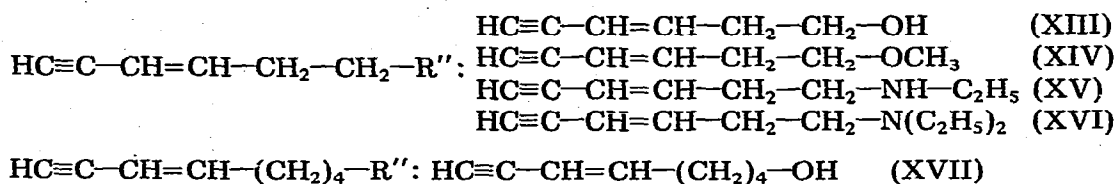


et portera sur les types structuraux suivants:



En outre, bien que la présence, à proximité du système ényne conjugué, d'un groupement fonctionnel comportant un hétéroatome porteur d'au moins un doublet libre ne soit pas absolument indispensable ici, comme pour les composés comportant une seule insaturation [2], puisque les carbures du type ényne con-

jugué réagissent, nous savons que cette présence exerce cependant un effet favorable supplémentaire [1]; en conséquence, nous nous sommes également proposés d'examiner l'influence sur la réactivité et la régiosélectivité de la réaction de l'éloignement entre groupement fonctionnel et système conjugué, en étudiant le comportement des composés:



Action des organométalliques

(1) Action de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{ZnBr}$

Le Tableau 1 rassemble des résultats obtenus dans ce cas.

En ce qui concerne la réactivité, celle-ci se trouve très nettement diminuée lorsqu'un substituant méthyle se trouve placé sur l'atome de carbone de la double liaison, le plus proche du groupement fonctionnel; lorsque le substituant méthyle est placé sur l'autre atome de la double liaison, ou bien lorsque groupement fonctionnel et système conjugué sont séparés par deux et même par quatre motifs CH_2 , la réactivité reste sensiblement la même. Pour tous les nouveaux cas de structures étudiés, la bis-addition 3,4 ne se manifeste pas, vraisemblablement à cause de l'encombrement stérique un peu plus grand sur ces nouvelles structures que sur la structure $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}''$; nous savons en effet que la réaction d'addition des organométalliques aux liaisons C-C insaturées est très sensible aux effets d'encombrement stérique [2].

TABLEAU 1

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{ZnBr} + \text{ényne}, \Delta 15 \text{ h reflux THF}$

| Composés | | Mono-addition 3,4 (%) | Bis-addition 3,4 (%) | Addition 1,2 | Addition 1,4 |
|------------------|------|--------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------|
| Alcool | I | 63 | 14 | — | — |
| | V | 41 | — | — | — |
| | IX | 65 | — | — | — |
| | XIII | 71 | — | — | — |
| | XVII | 70 | — | — | — |
| Ether-oxyde | II | 57 | traces | — | — |
| | VI | 40 | — | — | — |
| | X | 53 | — | — | — |
| | XIV | 57 | — | — | — |
| Amine secondaire | III | 40 | 18 | — | — |
| | VII | 29 | — | — | — |
| | XI | 60 | — | — | — |
| | XV | 51 | — | — | — |
| Amine tertiaire | IV | 15 | 14 | — | — |
| | VIII | 5 | — | — | — |
| | XII | 10 | — | — | — |
| | XVI | 32 | — | — | — |

En ce qui concerne la régiosélectivité de la réaction, elle est parfaitement respectée, puisque dans tous les cas, les produits obtenus correspondent uniquement à la réaction d'addition 3,4.

(2) Action de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{MgBr}$ sur les énynes fonctionnels

Les résultats obtenus figurent dans le Tableau 2.

Nous remarquons ici que la réactivité est bonne avec les alcools dans tous les cas envisagés, mais, lorsque les groupements fonctionnels deviennent plus volumineux (éthers-oxydes, amines), nous retrouvons le phénomène vu au paragraphe précédent, à savoir une réactivité nettement plus faible pour les composés $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{R}''$ (composés VI, VII, VIII).

La régiosélectivité est très bonne, quels que soient les cas de structure envisagés, puisqu'on observe uniquement les additions 1,2 et 1,4. De plus, dans des conditions expérimentales semblables, les pourcentages d'addition 1,2 et 1,4 dépendent nettement de la nature du groupement fonctionnel considéré et assez peu de la structure carbonée, puisque le rapport $1,2/(1,2 + 1,4)\%$ est sensiblement constant pour un type fonctionnel donné; il est voisin de 36% pour les alcools, de 42% pour les éthers-oxydes, de 78% pour les amines secondaires et de 62% pour les amines tertiaires.

(3) Action de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Li}$ sur les énynes fonctionnels

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 3.

Ici encore la réactivité est bonne avec tous les alcools. Elle est également bonne pour les éthers-oxydes et les amines tertiaires avec, comme dans le cas du magnésien, une diminution sensible lorsqu'il s'agit de la structure $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{R}''$ (composés VI et VIII).

TABLEAU 2

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{MgBr} + \text{ényne}, \Delta$ 23 h reflux éther

| Composés | Mono-addition 3,4 | Bis-addition 3,4 | Addition 1,2 (%) | Addition 1,4 (%) | $\frac{1,2}{1,2 + 1,4} \%$ |
|------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------------|
| Alcool | I | — | 23 | 54 | 30 |
| | V | — | 31 | 46 | 40 |
| | IX | — | 26 | 49 | 35 |
| | XIII | — | 32 | 48 | 40 |
| | XVII | — | 49 | 10 ^a | |
| Ether-oxyde | II | — | 33 | 51 | 39 |
| | VI | — | 23 | 28 | 45 |
| | X | — | 31 | 47 | 40 |
| | XIV | — | 36 | 44 | 45 |
| Amine secondaire | III | — | 54 | 14 | 80 |
| | VII | — | 30 | 10 | 75 |
| | XI | — | 41 | 8 | 83 |
| | XV | — | 27 | 9 | 75 |
| Amine tertiaire | IV | — | 46 | 22 | 67 |
| | VIII | — | 3 | 2 | 60 |
| | XII | — | 6 | 3 | 66 |
| | XVI | — | 36 | 29 | 55 |

^a Résidus importants.

TABLEAU 3

 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Li} + \text{ényne}, \Delta 15 \text{ h reflux THF}$

| Composés | | Mono-addition 3,4 | Bis-addition 3,4 | Addition 1,2 (%) | Addition 1,4 |
|-----------------|------|----------------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| Alcool | I | — | — | 50 | — |
| | V | — | — | 52 | — |
| | IX | — | — | 46 | — |
| | XIII | — | — | 50 | — |
| | XVII | — | — | 37 | — |
| Ether-oxyde | II | — | — | 35 | — |
| | VI | — | — | 25 | — |
| | X | — | — | 48 | — |
| | XIV | — | — | 30 | — |
| Amine tertiaire | IV | — | — | 42 | — |
| | VIII | — | — | 5 | — |
| | XII | — | — | 5 | — |
| | XVI | — | — | 23 | — |

Par contre, aucun résultat net n'a pu être mis en évidence avec les amines secondaires: on isole, généralement avec un faible rendement, un mélange renfermant plusieurs produits qui se résinifie rapidement. Un tel résultat peut provenir pour une certaine part d'une réaction secondaire au niveau des aminolithiens présents au sein du milieu réactionnel: $\text{Li}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{Li})-\text{C}_2\text{H}_5$ et $\text{Li}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{Li})-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{Li})-\text{C}_2\text{H}_5$.

En effet, les amino-lithiens sont susceptibles, lors d'un chauffage à reflux du solvant, de subir une élimination de LiH [3,4], qui conduirait ici à des imines insaturées facilement polymérisables.

Enfin, la régiosélectivité de la réaction avec l'allyllithium est très bonne, puisque, quel que soit le cas de structure étudié, nous observons uniquement la réaction d'addition 1,2.

(4) Action de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ sur les énynes fonctionnels

Les résultats obtenus figurent dans le Tableau 4.

TABLEAU 4

 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li} + \text{ényne}, \Delta 23 \text{ h reflux pentane}$

| Composés | | Mono-addition 3,4 | Bis-addition 3,4 | Addition 1,2 (%) | Addition 1,4 |
|-----------------|------|----------------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| Alcool | I | — | — | 14 | — |
| | V | — | — | — | — |
| | IX | — | — | — | — |
| | XIII | — | — | ≤5 | — |
| | XVII | — | — | ≤5 | — |
| Ether-oxyde | II | — | — | 24 | — |
| | VI | — | — | — | — |
| | X | — | — | — | — |
| | XIV | — | — | 19 | — |
| Amine tertiaire | IV | — | — | 44 | — |
| | VIII | — | — | — | — |
| | XII | — | — | 8 | — |
| | XVI | — | — | 28 | — |

Dans des conditions expérimentales analogues, la réactivité du butyllithium vis à vis des énynes fonctionnels est généralement plus faible que celles des organométalliques allyliques vis à vis des mêmes composés. Les résultats observés dans cette étude montrent qu'effectivement C_4H_9Li peut donner une réaction d'addition sur les nouvelles structures envisagées, mais elle a souvent lieu avec de faibles rendements, d'où une grande difficulté à effectuer des comparaisons. Nous avons vérifié que ces résultats restent sensiblement les mêmes, en opérant non plus au sein du pentane, mais au sein de l'éther. Il en est de même en opérant à reflux de l'hexane (Eb. $69^\circ C$) au lieu d'opérer à reflux du pentane (Eb. $36^\circ C$).

Cependant, là aussi, la réaction est régiosélective, puisque le seul produit obtenu est celui résultant de l'addition 1,2.

Conclusion générale

La réaction d'addition entre des énynes conjugués fonctionnels $HC\equiv C-C(R)=C(R')-(CH_2)_n-R''$ et des organométalliques réactifs tels que les zinciques, magnésiens, lithiens allyliques et lithiens saturés est une réaction régiosélective, quelles que soient la structure de la chaîne carbonée et la nature du groupement fonctionnel R'' ($R'' = OH, OC_4H_9, NHC_2H_5, N(C_2H_5)_2$); seule la réactivité peut se trouver modifiée, surtout lorsque la structure comporte un substituant porté par l'atome de carbone de la double liaison, le plus proche du groupement fonctionnel.

Les résultats observés dans cette étude permettent d'effectuer, à partir d'énynes fonctionnels, la synthèse univoque d'alcools, d'éthers-oxydes et d'amines insaturés, de type structural bien défini suivant la nature du métal de l'organométallique employé.

Partie expérimentale

Préparation des organométalliques

Pour leur préparation, voir dans la littérature les références suivantes: $CH_2=CH-CH_2-ZnBr$, THF [5]; $CH_2=CH-CH_2-MgBr$, éther [6]; $CH_2=CH-CH_2-Li$, THF [7,8]; C_4H_9Li , pentane [9]; C_4H_9Li , éther [10].

Synthèse des énynes fonctionnels

La préparation selon réf. 11 et les caractéristiques physiques du pentènyne I sont décrites dans réf. 1; la préparation par l'intermédiaire du bromure d'alcoyle (préparé selon réf. 12) et les caractéristiques physiques de l'éther-oxyde II ainsi que des amines III et IV sont aussi décrites dans réf. 1.

$HC\equiv C-CH=C(CH_3)-CH_2OH$ (V). Préparé selon réf. 13 par action de $NaNH_2/NH_3$ liq. sur $CH_3-C\equiv C-C(CH_3)-CH_2-$. Rdt. 80%; Eb. $77-78^\circ C/13$ mmHg. Com-

me précédemment, cet alcool est transformé en bromure d'alcoyle selon réf. 12. Rdt. 65%; Eb. $75-77^\circ C/30$ mmHg.

L'éther-oxyde et les amines sont préparés à partir de ce bromure, selon les méthodes classiques employées dans réf. 1.

$HC\equiv C-CH=C(CH_3)-CH_2-OC_4H_9$ (VI). Rdt. 68%; Eb. $82^\circ C/13$ mmHg.

$HC\equiv C-CH=C(CH_3)-CH_2-NH-C_2H_5$ (VII). Rdt. 68%; Eb. 66° C/15 mmHg.

$HC\equiv C-CH=C(CH_3)-CH_2-N(C_2H_5)_2$ (VIII). Rdt. 84%; Eb. 68° C/12 mmHg.

$HC\equiv C-C(CH_3)=CH-CH_2OH$ (IX). Produit commercial: Eb. 76° C/15 mmHg, structure *trans*; produit transformé en bromure selon réf. 12: Rdt. 78%; Eb. 66–67° C/20 mmHg, structure *trans*.

$HC\equiv C-C(CH_3)=CH-CH_2-OC_4H_9$ (X). Rdt. 52%; Eb. 87° C/15 mmHg, structure *trans*.

$HC\equiv C-C(CH_3)=CH-CH_2-NH-C_2H_5$ (XI). Rdt. 45%; Eb. 70° C/16 mmHg, structure *trans*.

$HC\equiv C-C(CH_3)=CH-CH_2-N(C_2H_5)_2$ (XII). Rdt. 83%; Eb. 74° C/11 mmHg, structure *trans*.

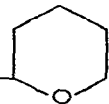
$HC\equiv C-CH=CH-CH_2-CH_2OH$ (XIII). Préparé selon réf. 13 par action de KNH_2/NH_3 liq. sur $CH_3-C\equiv C-CH=CH-CH_2OH$. Rdt. 80%; Eb. 77–78° C/13 mmHg, *cis/trans* 90/10.

$HC\equiv C-CH=CH-CH_2-CH_2-OCH_3$ (XIV). Préparé selon réf. 13 par action de ICH_3 en présence de KOH sur l'alcool XIII. Rdt. 78%; Eb. 38° C/13 mmHg, structure *cis* en majorité.

$HC\equiv C-CH=CH-CH_2-CH_2-NH-C_2H_5$ (XV). L'alcool $CH_3-C\equiv C-CH=CH-CH_2OH$ est transformé selon réf. 12 en bromure d'alcoyle: $CH_3-C\equiv C-CH=CH-CH_2Br$ (Rdt. 72%; Eb. 81–82° C/30 mmHg), puis en amine: $CH_3-C\equiv C-CH=CH-CH_2-NH-C_2H_5$ (Rdt. 62%; Eb. 80° C/12 mmHg). Cette amine est traitée par KNH_2/NH_3 liq. selon réf. 13 (Rdt. 30%; Eb. 66° C/14 mmHg, structure *cis + trans*).

$HC\equiv C-CH=CH-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$ (XVI). Préparé selon un mode opératoire analogue à celui utilisé pour XV; Rdt. 75%; Eb. 81° C/20 mmHg, structure *cis + trans*.

$HC\equiv C-CH=CH-(CH_2)_4-OH$ (XVII). Préparé selon [13,14] par action de

$NaNH_2/NH_3$ liq. sur $CH_3-C\equiv C-$  ; Rdt. 84%; Eb. 103–110° C/13 mmHg, *cis/trans* 50/50.

Mode opératoire général pour la réaction entre un ényne fonctionnel et un organométallique

A 0.3 mol d'organométallique (0.4 mol dans le cas d'un alcool ou d'une amine secondaire) préparé dans un appareillage classique pour les réactions de Grignard, on additionne goutte à goutte 0.1 mol d'ényne en laissant la température s'élever à volonté. Après la fin de l'addition, le milieu réactionnel est, selon les cas envisagés dans la partie théorique, chauffé à reflux du solvant adéquat pendant un temps variable.

Le milieu réactionnel est ensuite traité par une solution glacée de NH_4OH à 20% (cas des zinciques) ou par une solution glacée et saturée de NH_4Cl (cas des magnésiens et des lithiens). La phase organique est décantée, la phase aqueuse est extraite par 4 x 60 cm³ d'éther. Les phases éthérées sont séchées sur K_2CO_3 et filtrées.

Après élimination des solvants par distillation sous pression réduite partielle, les produits sont isolés par distillation; la séparation de mélanges de produits est

réalisée soit par distillation fractionnée, soit par chromatographie préparative en phase gazeuse.

Produits obtenus

Tous les composés décrits ont fourni des résultats analytiques correspondant à la formule à $\pm 0.3\%$. La pureté des produits a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse. Les spectres IR et de RMN de chacun de ces composés ont été effectués et sont en accord avec la structure proposée.

(1) Action de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Li}$) et $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ sur les énynes $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}''$ (I, II, III, IV)

Les produits obtenus sont décrits dans réf. 1.

(2) Action de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Li}$) et $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ sur les énynes $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{R}''$ (V, VI, VII, VIII)

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OH}$. Eb. $98^\circ\text{C}/14$ mmHg; n_D^{20} 1.4940; d_4^{20} 0.945. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3350 (OH); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1640 large, 890 ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{C}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.70 (s, 3, CH_3); 2.72 (d, 2, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}$); 3.85 (s, 2, CH_2OH); 4.60 (s, 1, OH); 4.62–6.05 (m, 6, H vinyliques).

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2\text{OH}$. Eb. $85^\circ\text{C}/12$ mmHg; n_D^{20} 1.4742. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3350 (OH); 3320, 2120, 625 ($\text{HC}\equiv\text{C}$); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.85 (s, 3, CH_3); 1.68–2.20 (m, 5, $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 3.30 (s, 2, CH_2OH); 3.75 (s, 1, OH); 4.70–6.05 (m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2\text{OH}$. Obtenu en mélange 60/40 avec le composé précédent: Eb. $85-90^\circ\text{C}/12$ mmHg; Isolé par CPV préparative. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3350 (OH); 1960, 840 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.90 (s, 3, CH_3); 2.05 (d, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 3.22 (s, 2, CH_2OH); 3.48 (s, 1, OH); 4.52–6.08 (m, 6, $\text{CH}_2=\text{CH}$; $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$).

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OC}_4\text{H}_9$. Eb. $106^\circ\text{C}/12$ mmHg; n_D^{20} 1.4708; d_4^{20} 0.848. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1640 large, 890 ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{C}$); 1110 (C—O—C). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.70–1.05 (m, 3, CH_3-CH_2); 1.12–1.58 (m, 4, $(\text{CH}_2)_2$); 1.70 (s, 3, $\text{C}(\text{CH}_3)$); 2.75 (d, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 3.12–3.45 (m, 2, O— CH_2-CH_2); 3.72 (s, 2, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}$); 4.70–6.05 (m, 6, H vinyliques).

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{OC}_4\text{H}_9$. Eb. $91^\circ\text{C}/18$ mmHg; n_D^{20} 1.4560; d_4^{20} 0.835. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3320, 2120, 625 ($\text{HC}\equiv\text{C}$); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1110 (C—O—C). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.75–1.02 (m, 6, CH_3); 1.15–1.62 (m, 4, $(\text{CH}_2)_2$); 1.68–2.25 ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 3.02 (s, 2, O— CH_2-C); 3.15–3.45 (m, 2, O— CH_2-CH_2); 4.68–6.05 (m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{OC}_4\text{H}_9$. Obtenu en mélange 55/45 avec le composé précédent. Eb. $91-96^\circ\text{C}/16$ mmHg. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 1960, 840 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1110 (C—O—C). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.72–1.05 (m, 6, CH_3); 1.12–1.60 (m, 4, $(\text{CH}_2)_2$); 1.60–2.30 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 3.05 (s, 2, O— CH_2); 3.15–3.48 (m, 2, O— CH_2-CH_2); 4.45–6.05 (m, 6, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$).

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$. Eb. $89^\circ\text{C}/12$ mmHg;

n_D^{20} 1.4825; d_4^{20} 0.857. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3300 large (NH); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1640 large, 890 ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{C}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.78–1.22 (m, 4, $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 1.75 (s, 3, CH_3); 2.48 (q, 2, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 2.70 (d, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$); 3.08 (s, 2, CH_2-N); 4.65–6.05 (m, 6, H vinyliques).

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$. Obtenu en mélange 75/25 avec le composé allénique: Eb. 74–79°C/12 mmHg; IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3320, 2120, 625 ($\text{HC}\equiv\text{C}$); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.78–1.20 (m, 7, NH , CH_3); 1.70–2.18 (m, 5, $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}$); 2.32 (s, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$); 2.54 (q, 2, $\text{N}-\text{CH}_2$); 4.50–6.05 (m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$. Obtenu en mélange 25/75 avec le composé acétylénique: Eb. 74–79°C/12 mmHg; IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 1955, 840 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.78–1.20 (m, 7, NH , CH_3); 1.70–2.20 (m, 2, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}$); 2.30 (s, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$); 2.55 (q, 2, $\text{N}-\text{CH}_2$); 4.50–6.05 (m, 6, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$).

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Eb. 105–108°C/15 mmHg; IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1640 large, 890 ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{C}$).

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ et $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Eb. 95–100°C/15 mmHg. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 3300, 2120, 625 ($\text{C}\equiv\text{CH}$); 1960, 840 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$).

(3) Action de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Li}$) et $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ sur les énynes $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}''$ (IX, X, XI, XII)

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (majorité trans). Eb. 102–103°C/16 mmHg; n_D^{20} 1.5075; IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3350 (OH); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1640, 1610, 890 ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.78 (s, 3, CH_3); 2.95 (d, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$); 3.78 (s, 1, OH); 4.18 (d, 2, CH_2OH); 4.70–6.20 (m, 6, H vinyliques).

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2\text{OH}$. Eb. 90°C/16 mmHg; n_D^{20} 1.4683. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3350 (OH); 3320, 2120, 625 ($\text{HC}\equiv\text{C}$); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.18 (d, 3, CH_3); 1.38–1.85 (m, 1, $\text{CH}-\text{CH}_2$); 1.95 (d, 1, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 1.98–2.35 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$); 2.50–3.10 (m, 2, $\text{CH}-\text{C}\equiv$, OH); 3.42–3.75 (m, 2, CH_2OH); 4.80–6.15 (m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2\text{OH}$. Obtenu en mélange 65/35 avec le composé acétylénique: Eb. 90–95°C/16 mmHg. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3350 (OH); 1960, 840 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.30–1.90 (m, 3, CH_3); 2.00–2.45 (m, 3, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$, $\text{CH}-\text{C}=\text{}$); 2.70 (s, 1, OH); 3.40–3.75 (m, 2, CH_2OH); 4.55–6.05 (m, 5, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$).

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OC}_4\text{H}_9$ (majorité trans). Eb. 114°C/14 mmHg; n_D^{20} 1.4761. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1640, 1610, 890 ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}$); 1110 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.72–1.15 (m, 3, CH_3-CH_2); 1.22–1.70 (m, 4, $(\text{CH}_2)_2$); 1.80 (s, 3, $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{}$); 3.00 (d, 2, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$); 3.25–3.50 (m, 2, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); 4.05 (d, 2, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}$); 4.80–6.20 (m, 6, H vinyliques).

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{OC}_4\text{H}_9$. Eb. 100°C/14 mmHg. n_D^{20} 1.4462. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3320, 2120, 625 ($\text{C}\equiv\text{CH}$); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1110 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.78–1.15 (m, 3, CH_3-CH_2); 1.20

(d, 3, (CH₃)C); 1.25–1.90 (m, 5, (CH₂)₂, CH–CH₂); 1.90 (d, 1, HC≡); 2.00–2.40 (m, 3, CH₂–C=, CH–C≡); 3.20–3.60 (m, 4, CH₂–O); 4.80–6.15 (m, 3, CH₂=CH).

CH₂=C=C(CH₃)–CH(CH₂–CH=CH₂)–CH₂–OC₄H₉. Obtenu en mélange 60/40 avec le composé acétylénique. Eb. 100–105°C/15 mmHg. IR ν(cm⁻¹): 1960, 840 (CH₂=C=C); 3080, 1640, 990, 910 (CH₂=CH); 1110 (C–O–C). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 0.78–1.15 (m, 3, CH₂–CH₃); 1.30–2.00 (m, 7, (CH₂)₂, (CH₃)C); 2.05–2.50 (m, 3, CH₂–C=, CH–C); 3.20–3.65 (m, 4, CH₂O); 4.50–6.15 (m, 5, CH₂=CH, CH₂=).

CH₂=C(CH₂–CH=CH₂)–C(CH₃)=CH–CH₂–NH–C₂H₅ (majorité *trans*). Eb. 94°C/14 mmHg; n_D²⁰ 1.4932; d₄²⁰ 0.874. IR ν(cm⁻¹): 3300 large (NH); 3080, 1640, 990, 910 (CH₂=CH); 1640, 1610, 890 (CH₂=C–C=CH). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 1.08 (t, 3, CH₃–CH₂); 1.45 (s, 1, NH); 1.80 (s, 3, (CH₃)C); 2.60 (q, 2, N–CH₂–CH₃); 2.98 (d, 2, CH₂–C=); 3.30 (d, 2, =C–CH₂–N); 4.80–6.20 (m, 6, H vinyliques).

HC≡C–CH(CH₃)–CH(CH₂–CH=CH₂)–CH₂–NH–C₂H₅. Obtenu en mélange 80/20 avec le composé allénique. Eb. 83–88°C/12 mmHg; IR ν(cm⁻¹): 3300 (NH); 3320, 2120, 625 (HC≡C); 3080, 1640, 990, 910 (CH₂=CH). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 1.08 (t, 3, N–CH₂–CH₃); 1.18 (d, 3, CH₃–CH); 1.30 (s, 1, NH); 1.50–2.00 (m, 2, HC≡, CH–CH₂); 2.05–2.55 (m, 3, CH₂–C=, CH–C≡); 2.58 (d, 2, C–CH₂–N); 2.60 (q, 2, N–CH₂–CH₃); 4.50–6.15 (m, 3, CH₂=CH).

CH₂=C=C(CH₃)–CH(CH₂–CH=CH₂)–CH₂–NH–C₂H₅. Obtenu en mélange 20/80 avec le composé acétylénique; Eb. 83–88°C/12 mmHg. IR ν(cm⁻¹): 3300 large (NH); 1960, 840 (CH₂=C=C); 3080, 1640, 990, 910 (CH₂=CH). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 1.10 (m, 3, N–CH₂–CH₃); 1.30 (s, 1, NH); 1.50–2.00 (m, 3, C(CH₃)); 2.05–2.55 (m, 3, CH₂–C=, CH–C=C=); 2.57 (d, 2, C–CH₂–N); 2.60 (q, 2, N–CH₂–CH₃); 4.50–6.20 (m, 5, CH₂=CH, CH₂=C=).

CH₂=C(CH₂–CH=CH₂)–C(CH₃)=CH–CH₂–N(C₂H₅)₂ (majorité *trans*). Eb. 105–110°C/18 mmHg. IR ν(cm⁻¹): 3080, 1640, 990, 910 (CH₂=CH); 1640, 1610, 890 (CH₂=C–C=CH). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 1.02 (t, 6, N(CH₂–CH₃)₂); 1.80 (s, 3, (CH₃)C); 2.50 (q, 4, N(CH₂–CH₃)₂); 2.75–3.30 (m, 4, =C–CH₂–N, CH₂–C=); 4.70–6.25 (m, 6, H vinyliques).

HC≡C–CH(CH₃)–CH(CH₂–CH=CH₂)–CH₂–N(C₂H₅)₂. Obtenu en mélange 66/33 avec le composé allénique. Eb. 80–85°C/12 mmHg. IR ν(cm⁻¹): 3320, 2120, 625 (HC≡C); 3080, 1640, 990, 910 (CH₂=CH). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 1.08 (t, 6, N–CH₂–CH₃); 1.20 (d, 3, (CH₃)C); 1.60–1.95 (m, 2, HC≡, CH(CH₂–C=)); 2.12–2.67 (m, 3, CH₂–C=, CH–C≡); 2.55 (d, 2, CH₂–N); 2.60 (q, 4, N(CH₂–CH₃)₂); 4.70–6.10 (m, 3, CH₂=CH).

CH₂=C=C(CH₃)–CH(CH₂–CH=CH₂)–CH₂–N(C₂H₅)₂. Obtenu en mélange 33/66 avec le composé acétylénique. IR ν(cm⁻¹): 3080, 1640, 990, 910 (CH₂=CH); 1960, 840 (CH₂=C=CH).

HC≡C–CH(CH₃)–CH(C₄H₉)–CH₂–N(C₂H₅)₂. Eb. 108°C/14 mmHg; n_D²⁰ 1.4558. IR ν(cm⁻¹): 3320, 2120, 625 (HC≡C). RMN (CCl₄, δ(ppm)): 0.80–1.60 (m, 9, C₄H₉); 0.97 (t, 6, N(CH₂–CH₃)₂); 1.15 (d, 3, CH₃–CH); 1.80 (d, 1, HC≡); 2.15–2.90 (m, 8, CH, CH₂–N).

(4) Action de CH₂=CH–CH₂M (M = Zn, Mg, Li) et C₄H₉Li sur les énynes HC≡C–CH=CH–CH₂–CH₂–R'' (XIII, XIV, XV, XVI)

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ (*cis en majorité*). Eb. $106^\circ\text{C}/16$ mmHg; n_{D}^{20} 1.4895; d_4^{20} 0.908. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3350 (OH); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1640 large, 890, 770 ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}$ *cis*). Absence de bande à 970. RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 2.30–2.75 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$); 2.85 (d, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 3.58 (t, 2, CH_2OH); 4.68 (s, 1, OH); 4.80–6.20 (m, 7, H vinyliques).

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$. Eb. $110^\circ\text{C}/22$ mmHg; n_{D}^{20} 1.4710. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3350 (OH); 3320, 2120, 625 ($\text{HC}\equiv\text{C}$); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.38–1.85 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$); 1.80–2.45 (m, 6, $\text{HC}\equiv\text{C}$, CH , $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 3.38–3.78 (m, 2, CH_2OH); 4.42 (s, 1, OH); 4.85–6.17 (m, 3, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$. Obtenu en mélange 60/40 avec le composé acétylénique: Eb. $100-105^\circ\text{C}/16$ mmHg. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3350 (OH); 1955, 840 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.35–1.90 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$); 2.00–2.55 (m, 3, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$, $\text{CH}-\text{C}=\text{C}$); 3.65 (t, 2, CH_2OH); 4.35 (s, 1, OH); 4.60–6.20 (m, 6, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$).

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$. Eb. $110-112^\circ\text{C}/11$ mmHg. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3350 (OH); 3320, 2120, 625 ($\text{C}\equiv\text{CH}$).

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ (*cis en majorité*). Eb. $76^\circ\text{C}/13$ mmHg; n_{D}^{20} 1.4870; d_4^{20} 0.898. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1640 large, 890, 770 ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}$ *cis*); 1120 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 2.20–2.70 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$); 2.85 (d, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 3.25 (s, 3, OCH_3); 3.20–3.55 (m, 2, CH_2O); 4.80–6.30 (m, 7, H vinyliques).

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$. Eb. $72^\circ\text{C}/12$ mmHg; n_{D}^{20} 1.4250; d_4^{20} 0.822. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3320, 2120, 625 ($\text{HC}\equiv\text{C}$); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1120 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.30–1.85 (m, 3, $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}$); 1.85 (t, 1, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 1.92–2.35 (m, 4, $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 3.25 (s, 3, OCH_3); 3.20–3.55 (m, 2, CH_2O); 4.75–6.15 (m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$. Obtenu en mélange 55/45 avec le composé acétylénique: Eb. $73-77^\circ\text{C}/13$ mmHg. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 1960, 840 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1120 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.30–2.35 (m, 5, $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 3.25 (s, 3, OCH_3); 3.20–3.55 (m, 2, OCH_2); 4.50–6.15 (m, 6, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$).

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$. Eb. $81-82^\circ\text{C}/12$ mmHg; n_{D}^{20} 1.4408. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3320, 2120, 625 ($\text{HC}\equiv\text{C}$); 1120 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.82–1.15 (m, 3, CH_3-CH_2); 1.18–1.85 (m, 9, $(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{CH}_2$); 1.90 (t, 1, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 2.10–2.45 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}$); 3.25 (s, 3, OCH_3); 3.20–3.60 (m, 2, CH_2O).

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$ (*cis + trans*). Eb. $98-100^\circ\text{C}/18$ mmHg. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3300 large (NH); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1640 large, 1610, 890, 965, 740 ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}$ *cis et trans*). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.82 (s, 1, NH); 1.00 (t, 3, CH_3); 2.00–3.05 (m, 8, CH_2); 4.65–6.10 (7, m, H vinyliques).

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$. Obtenu en mélange 75/25 avec le composé allénique: Eb. $91-96^\circ\text{C}/18$ mmHg. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3300 large (NH); 3320, 2120, 625 ($\text{HC}\equiv\text{C}$); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.80 (s, 1, NH); 1.02 (t, 3, CH_3); 1.32–1.85 (m, 3, $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{N}$, CH); 1.90–3.12 (m, 9, $\text{HC}\equiv\text{C}$, $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ et CH_2N); 4.45–6.15 (m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$. Obtenu en mélange 25/75 avec le composé acétylénique: Eb. 91–96°C/18 mmHg. IR ν (cm^{-1}): 3300 (NH); 1960, 840 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.80 (s, 1, NH); 1.05 (t, 3, CH_3); 1.35–1.85 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{N}$); 1.90–3.15 (m, 7, CH, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$, CH_2N); 4.50–6.15 (m, 6, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$).

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (cis + trans). Eb. 112–114°C/15 mmHg. IR ν (cm^{-1}): 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1640 large, 1610, 965, 885, 765 ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}$ cis et trans). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 1.00 (t, 6, CH_3); 1.95–2.75 (m, 8, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$, CH_2-N); 2.92 (d, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$); 4.70–6.25 (m, 7, H vinyliques).

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Eb. 103°C/14 mmHg; n_D^{20} 1.4592; d_4^{20} 0.826. IR ν (cm^{-1}): 3320, 2120, 625 ($\text{HC}\equiv\text{C}$); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.97 (t, 6, CH_3); 1.27–1.80 (m, 3, $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$); 1.90 (t, 1, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 2.02–2.45 (m, 6, $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{}$, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$, CH_2N); 2.38 (q, 4, $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$); 4.75–6.00 (m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Obtenu en mélange 45/55 avec le composé acétylénique: Eb. 104–108°C/15 mmHg. IR ν (cm^{-1}): 1960, 840 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.90 (t, 6, CH_3); 1.25–1.70 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{N}$); 1.75–2.70 (m, 9, CH_2 et CH); 4.45–6.00 (m, 6, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$).

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Eb. 120°C/18 mmHg; n_D^{20} 1.4542; d_4^{20} 0.827. IR ν (cm^{-1}): 3320, 2120, 625 ($\text{HC}\equiv\text{C}$). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.78–0.90 (m, 3, CH_3); 0.92 (t, 6, $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$); 1.10–1.65 (m, 9, CH, CH_2); 1.85 (t, 1, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 2.0–2.40 (m, 8, $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{}$, CH_2N).

(5) Action de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Li}$) et $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ sur l'ényne $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$ (XVII)

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ (cis/trans: 30/70). Eb. 128–135°C/18 mmHg. Les deux isomères cis et trans ont été séparés par CPV préparative.

Isomère cis: IR (CCl_4 , ν (cm^{-1})): 3350 (OH); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1640 large, 890 ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}$ cis). Absence de bande à 965 cm^{-1} . RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 1.18–1.65 (m, 4, $(\text{CH}_2)_2$); 1.90–2.35 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$); 2.68 (d, 2, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); 3.20–3.52 (m, 2, CH_2OH); 3.80 (s, 1, OH); 4.60–6.00 (m, 7, H vinyliques).

Isomère trans: IR (CCl_4 , ν (cm^{-1})): 3350 (OH); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1640, 1610, 965, 890 ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}$ trans). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 1.05–1.62 (m, 4, $(\text{CH}_2)_2$); 1.75–2.30 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$); 2.75 (d, 2, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); 3.15–3.50 (m, 2, CH_2OH); 4.40 (s, 1, OH); 4.50–6.12 (m, 7, H vinyliques).

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$. Eb. 118–120°C/14 mmHg; n_D^{20} 1.4750. IR ν (cm^{-1}): 3350 (OH); 3320, 2120, 625 ($\text{HC}\equiv\text{C}$); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 1.15–1.70 (m, 7, $\text{CH}-(\text{CH}_2)_3$); 1.82 (t, 1, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 1.85–2.25 (m, 4, $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{}$, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$); 3.25–3.60 (m, 2, CH_2OH); 4.00 (s, 1, OH); 4.70–5.88 (m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_4\text{OH}$. Obtenu en mélange 10/90 avec le composé acétylénique: Eb. 118–122°C/14 mmHg. IR ν (cm^{-1}): 3350 (OH); 1960, 840 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$); 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$).

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$. Eb. 128–133°C/14 mmHg. IR ν (cm^{-1}): 3350 (OH); 3320, 2120, 625 ($\text{C}\equiv\text{CH}$).

Bibliographie

- 1 G. Courtois, B. Mauzé et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 309 et réf. incluses.
- 2 C. Nivert, B. Mauzé et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) 69 et réf. incluses.
- 3 G. Wittig et H. Reiff, *Angew. Chem. Internat. Ed.* 7, (1968) 7.
- 4 L. Hu, Thèse de Docteur-Ingénieur, Poitiers, 1976; *Tetrahedron Lett.*, (1976) sous presse.
- 5 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 974.
- 6 W.G. Young, J.F. Lane, A. Loshokoff et S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59 (1937) 2441.
- 7 J.J. Eisch et A.M. Jacobs, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2145.
- 8 Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim.*, (1968) 4156.
- 9 H. Gilman, F.W. Moore et O. Baine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2479.
- 10 A.C. Cope, H.K. Lee et H.E. Petree, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2849.
- 11 L.J. Haynes, I. Heilbron, E.R.H. Jones et F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.*, (1947) 1584.
- 12 H.B. Henbest, E.R.H. Jones et I.M.S. Walls, *J. Chem. Soc.*, (1950) 3646.
- 13 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971.
- 14 P.P. Montijn, H.M. Schmidt, J.H. Van Boom, H.J.T. Bos, L. Brandsma et J.F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 84 (1965) 271.
- 15 D. Mesnard et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 117 (1976) 99.