

ETUDE COMPARATIVE DU COMPORTEMENT D'ORGANOMETALLIQUES ALLYLIQUES ET D'ORGANOLITHIENS SATURES VIS A VIS D'ENYNES ET DE DIYNES CONJUGUES α -FONCTIONNELS

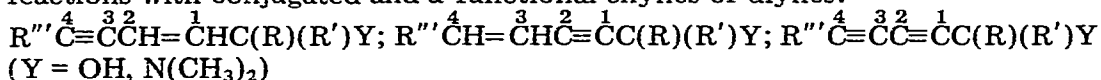
BERNARD MAUZE

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

(Reçu le 29 décembre 1976)

Summary

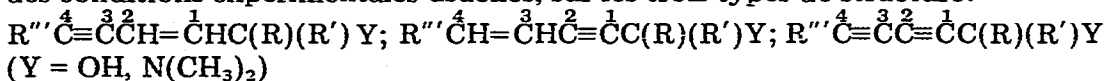
Allyl-magnesium, -lithium and saturated lithium compounds undergo addition reactions with conjugated and α -functional enynes or diynes:



Magnesium compounds lead to 1,4-addition in the first case and to 1,2-addition in the second and third ones. Lithium compounds lead to the same compounds but also produce, in the second and third cases, compounds resulting from additions 4,1 and 4,3 respectively.

Résumé

Les magnésiens allyliques, les lithiens allyliques et saturés s'additionnent dans des conditions expérimentales usuelles, sur les trois types de structure:



Les magnésiens ont un comportement caractéristique vis à vis de chacun des trois types de structure: addition 1,4 dans le premier cas, addition 1,2 dans les second et troisième cas. Les lithiens, tout en conduisant également aux mêmes composés que les magnésiens, peuvent en plus donner lieu, avec les deuxième et troisième types de structure, respectivement à une addition 4,1 et à une addition 4,3.

Introduction

Il a été récemment montré que les organométalliques allyliques (M = Zn, Mg, Li) et les lithiens saturés peuvent donner, dans des conditions expérimentales

usuelles, une réaction d'addition sur la liaison insaturée des composés éthyléniques, acétyléniques et alléniques ([1,2]) et références incluses).

De même ces organométalliques sont susceptibles de s'additionner aux énynes conjugués, simples et α -fonctionnels [1-5]: $YCH_2CH=CHC\equiv CH$ ($Y =$ alcoyle, OH, OR', NHR', NR'₂), ainsi qu'aux carbures di-acétyléniques conjugués: $RC\equiv CC\equiv CH$ [40].

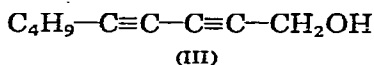
Dans ce travail, nous nous sommes proposé d'examiner comparativement le comportement d'organométalliques $CH_2=CHCH_2M$ ($M = Zn, Mg, Li$) et C_4H_9Li vis à vis des trois types de structure: $R''C\equiv CCH=CHC(R)(R')Y$, $R''CH=CHC\equiv CC(R)(R')Y$, $R''C\equiv CC\equiv CC(R)(R')Y$.

Notre étude portera principalement sur les alcools ($Y = OH$), puis sera étendue au cas des amines tertiaires ($Y = N(CH_3)_2$).

I. Action des organométalliques sur les alcools dérivant d'énynes et de diynes conjugués

(A) Cas des alcools primaires

Nous avons d'abord étudié, dans des conditions expérimentales analogues, le comportement vis à vis des organométalliques des trois alcools I-III.



Les résultats obtenus sont rassemblés dans les Tableaux 1-3.

Nous pouvons faire les remarques suivantes:

(1) Le bromure d'allylzinc n'agit pas ou agit très difficilement par chauffage à reflux du THF pendant 24 h. Ceci confirme à nouveau la grande difficulté éprouvée par le bromure d'allylzinc pour s'additionner sur les composés à liaison acétylénique substituée [6,7] ou sur les composés éthyléniques possédant des substituants placés sur la double liaison [1,2].

(2) Le bromure d'allylmagnésium agit facilement sur les alcools I-III en conduisant:

TABLEAU 1
ACTION DE R''M SUR I^a

Organométallique R''M		A ^b rdt. (%)	Observations
$CH_2=CHCH_2ZnBr$, THF	24 h à 20°C	0	90% alcool I
	24 h à 20°C	0	80% alcool I
$CH_2=CHCH_2MgBr$, éther	24 h à 20°C	57	—
$CH_2=CHCH_2Li$, THF	15 h à 20°C	24	résidus
C_4H_9Li , pentane	15 h à 20°C	21	résidus
C_4H_9Li , éther	15 h à 20°C	25	résidus

^a Résultats tout à fait analogues à ceux observés avec $CH_3C\equiv CCH=CHCH_2OH$ [3,22]. ^b A, $C_4H_9CH=C=CHCH(R'')CH_2OH$.

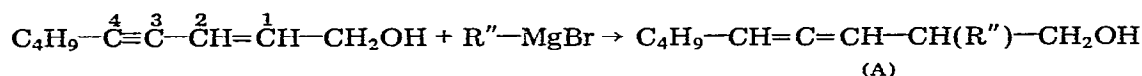
TABLEAU 2

ACTION DE R''M SUR II (Z/E 55 : 45)

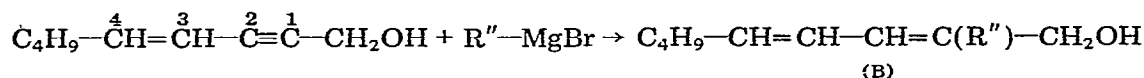
Organométallique R''M	Rdt. (%)	Produits obtenus ^a		Observations
		B(%)	B'(%)	
CH ₂ =CHCH ₂ ZnBr, THF				
24 h à 20°C	0			90% alcool I
24 h à 65°C	5	100	0	80% alcool I
CH ₂ =CHCH ₂ MgBr, éther				
24 h à 20°C	40	100	0	—
CH ₂ =CHCH ₂ Li, THF				
15 h à 20°C	20	55	45	résidus
C ₄ H ₉ Li, pentane				
15 h à 20°C	10	50	50	80% alcool I
C ₄ H ₉ Li, éther				
15 h à 20°C	50	52	48	—

^a B, C₄H₉CH=CHCH=C(R'')CH₂OH; B', C₄H₉CH(R'')CH=C=CHCH₂OH.

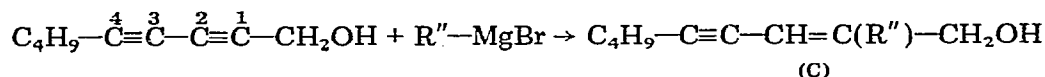
— pour l'alcool I, exclusivement à l'addition 1,4 sur le système conjugué:



— pour l'alcool II, exclusivement à l'addition 1,2 sur la triple liaison:



— pour l'alcool III, exclusivement à l'addition 1,2 sur la triple liaison la plus proche du groupement fonctionnel:



Une étroite analogie existe entre ces résultats et ceux observés lors de la réduc-

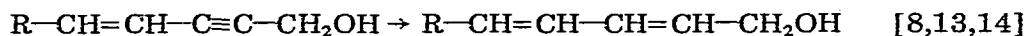
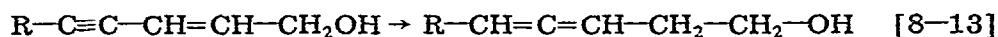
TABLEAU 3

ACTION DE R''M SUR III

Organométalliques R''M		C rdt. (%) ^a	Observations
CH ₂ =CHCH ₂ ZnBr, THF	24 h à 20°C	0	88% alcool III
	24 h à 65°C	5	80% alcool III
CH ₂ =CHCH ₂ MgBr ^b , éther	24 h à 20°C	80	—
CH ₂ =CHCH ₂ Li, THF,	15 h à 20°C	35	—
C ₄ H ₉ Li, pentane,	15 h à 20°C	20	—
C ₄ H ₉ Li, éther,	15 h à 20°C	50	—

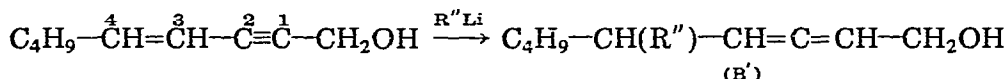
^a C, C₄H₉C≡CCH=C(R'')CH₂OH. ^b Un essai effectué dans les mêmes conditions expérimentales avec C₂H₅CH=CHCH₂MgBr a conduit à C, avec transposition allylique totale au niveau de l'organométallique (rdt. 75%).

tion par AlLiH_4 d'alcools de type I–III:

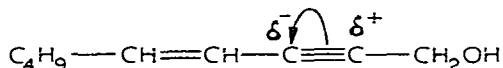


Signalons également que les résultats obtenus avec les alcools II et III sont tout à fait analogues à ceux observés lors de l'addition du bromure d'allylmagnésium à des alcools α -acétyléniques $\text{RC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ [2,15,16,19] tant du point de vue régiosélectivité que du point de vue stéréospécificité; en effet, une étude de stéréochimie (étude de l'influence sur le spectre RMN de l'adjonction du sel $\text{Eu}(\text{fod})_3$) a montré qu'il s'agissait dans les deux cas de produits provenant exclusivement d'une *trans*-addition.

(3) L'allyllithium et le butyllithium, dans le cas des alcools I et III, se comportent de façon tout à fait semblable à celle du bromure d'allylmagnésium. Par contre, dans le cas de l'alcool II, les organolithiens conduisent à côté du composé B attendu (additions sur la triple liaison) à un produit B' résultant d'une attaque sur le système conjugué (le groupement R'' se fixant sur le pôle 4):

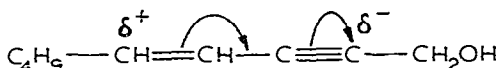


Nous observons donc ici la concurrence de deux réactions d'addition: — l'une correspondant à la polarisation:



et tout à fait analogue à la réaction d'addition d'un organométallique à la triple liaison d'un alcool α -acétylénique, addition favorisée par l'assistance du groupement fonctionnel [2,7,15,16];

— l'autre correspondant à la polarisation:



qui est la polarisation généralement observée lors de l'addition des organolithiens aux énynes conjugués [8].

Nous avons en outre constaté lors de l'action de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ au sein de l'éther, que les pourcentages de B et de B' dépendaient dans une certaine mesure de la structure de la double liaison:

— alcool II, mélange *Z/E* 55 : 45, rdt. 50%; B/B' 52 : 48;

— alcool II de structure *Z* (voir partie expérimentale), rdt. 50%; B/B' 64 : 36;

— alcool II de structure *E* (voir partie expérimentale), rdt. 43%; B/B' 43 : 57.

Enfin, nous remarquons dans le cas du butyllithium que les rendements sont généralement plus élevés au sein de l'éther qu'au sein du pentane, la réactivité du lithien étant sans doute accrue par la présence d'un solvant à caractère "basique" [26].

(B) Cas des alcools tertiaires

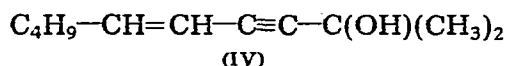
Puisque deux types d'addition peuvent se manifester lors de l'addition d'un

TABLEAU 4
ACTION DE R''M SUR IV (Z/E 53 : 47)

Organométallique R''M	Rdt. (%)	Produits obtenus ^a	
		B(%)	B'(%)
CH ₂ =CHCH ₂ Li, THF, 15 h à 20°C	60	0	100
C ₄ H ₉ Li, éther, 15 h à 20°C	80	0	100

^a B', C₄H₉CH(R'')CH=C=CHC(OH)(CH₃)₂.

lithien à un alcool de type II, nous avons cherché à favoriser la formation de B' par rapport à celle de B; à cet effet, nous avons étudié le comportement des lithiens vis à vis de l'alcool tertiaire IV.



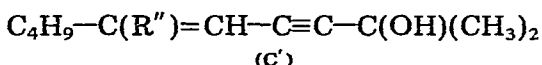
Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 4.

Ces résultats montrent qu'un encombrement stérique important au niveau de la fonction alcool empêche l'addition sur la triple liaison en α du groupement fonctionnel et l'addition conjuguée conduisant à B' devient alors exclusive.

Ces résultats expérimentaux rejoignent d'ailleurs ceux observés par [8,17,18, 20,21] lors de l'action de R''Li ou R''CaI sur des alcools CH₂=CHC≡CC(OH)(R)-(R').

Nous avons ensuite étudié le comportement des lithiens vis à vis de l'alcool tertiaire: C₄H₉C≡CC≡CC(OH)(CH₃)₂ (V), afin d'essayer de mettre en évidence, en plus de l'addition 1,2 sur la triple liaison proche du groupement fonctionnel (produit C):

— soit l'addition sur l'autre triple liaison, grâce à une polarisation au niveau de cette liaison analogue à celle observée pour la double liaison de l'alcool IV, qui conduirait au produit C'.



— soit la formation de cumulènes C'' et C''' par addition conjuguée.

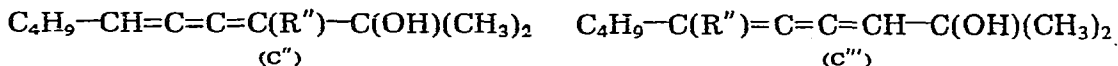


TABLEAU 5
ACTION DE R''M SUR V

Organométalliques	Rdt. (%)	Produits obtenus ^a			
		C(%)	C'(%)	C''(%)	C'''(%)
CH ₂ =CHCH ₂ Li, THF 15 h à 20°C	20	50	50	0	0
C ₄ H ₉ Li, éther 15 h à 20°C	40	25	75	0	0

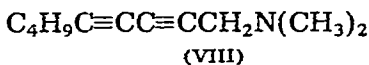
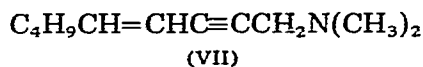
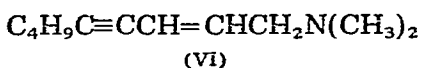
^a C, C₄H₉C≡CCH=C(R'')C(OH)(CH₃)₂; C', C₄H₉C(R'')=CHC≡CC(OH)(CH₃)₂.

Nos résultats figurent dans le Tableau 5. On observe donc ici l'addition sur chacune des triples liaisons, sans qu'aucune addition conjuguée ne paraisse se manifester.

Remarque: Dans le cas d'alcools de type I, signalons que le passage de l'alcool primaire à un alcool secondaire ou tertiaire ne modifie pas le sens de l'addition des organométalliques (obtention d'un composé allénique du type A); seule la réactivité est nettement diminuée [22].

II. Action des organométalliques sur les amines tertiaires dérivant d'énynes et de diyne conjugués

Nous nous sommes proposé de comparer le comportement vis à vis des organométalliques des trois amines tertiaires:



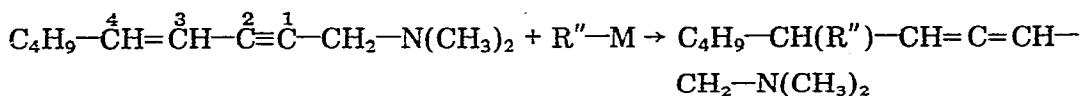
Les résultats observés dans cette étude sont rassemblés dans les Tableaux 6, 7, 8.

Ces résultats permettent de faire les remarques suivantes:

(1) Le comportement vis à vis des organométalliques de ces trois types d'amines est analogue à celui observé pour les trois types d'alcools; seuls réagissent les magnésiens et les lithiens, mais les rendements sont généralement plus faibles.

(2) Comme dans le cas de l'alcool II, l'action du magnésien sur l'amine VII conduit uniquement à l'addition 1,2 sur la triple liaison.

(3) Comme dans le cas de l'alcool tertiaire IV, l'action des lithiens sur l'amine VII conduit uniquement à l'addition sur le système conjugué (le groupement R" se fixant sur le pôle no. 4):



Ces résultats sont tout à fait en accord avec ceux observés lors de l'action de R" Li et R" CaI (R" = C₂H₅, C₃H₇, (CH₃)₂CH) [23] ou de (C₂H₅)₂Ba [24] sur CH₂=CHC≡CCH₂N(C₂H₅)₂.

(4) Comme pour l'alcool tertiaire V, on observe avec l'amine VIII un mélange de deux composés correspondant l'un à l'addition 1,2 sur la triple liaison la plus proche du groupement fonctionnel, l'autre à l'addition 4,3 sur la triple liaison la plus éloignée de ce groupement; nous n'avons pas observé la formation de cumulènes.

Remarque: Cas de l'action des organométalliques vis à vis d'éthers-oxydes à groupements ényne ou diyne conjugués.

Les éthers-oxydes IX—XI sont susceptibles d'avoir vis à vis des organométalli-

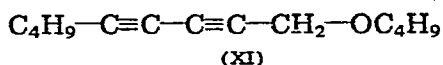
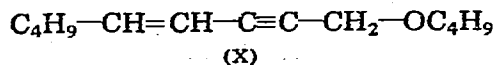
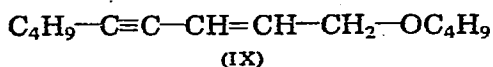


TABLEAU 6

ACTION DE R''M SUR VI

Organométallique R''M		Produit A ^a rdt. (%)	Observations
CH ₂ =CHCH ₂ ZnBr, THF	24 h à 20°C	0	90% amine VI
	24 h à 65°C	0	80% amine VI
CH ₂ =CHCH ₂ MgBr, éther	24 h à 20°C	0	85% amine VI
	24 h à 35°C	15	70% amine VI
CH ₂ =CHCH ₂ Li, THF	15 h à 20°C	30	résidus
C ₄ H ₉ Li, pentane ^b	15 h à 20°C	20	résidus
C ₄ H ₉ Li, éther	15 h à 20°C	—	résidus

^a A, C₄H₉CH=C=CHCH(R'')CH₂N(CH₃)₂. ^b Résultats tout à fait analogues à ceux observés avec CH₃C≡CCH=CHCH₂N(C₂H₅)₂ [3.22].

TABLEAU 7

ACTION DE R''M SUR VII (Z/E 53 : 47)

Organométallique R''M	Rdt. (%)	Produits obtenus ^a		Observations
		B (%)	B' (%)	
CH ₂ =CHCH ₂ ZnBr, THF	24 h à 20°C	0	—	97% amine VII
	24 h à 65°C	0	—	96% amine VII
CH ₂ =CHCH ₂ MgBr, éther	24 h à 20°C	0	—	95% amine VII
	24 h à 35°C	25	100	65% amine VII
CH ₂ =CHCH ₂ Li, THF	15 h à 20°C	60	0	100
C ₄ H ₉ Li, pentane	15 h à 20°C	10	0	100
C ₄ H ₉ Li, éther	15 h à 20°C	20	0	100

^a B, C₄H₉CH=CHCH=C(R'')CH₂N(CH₃)₂; B', C₄H₉CH(R'')CH=C=CHCH₂N(CH₃)₂.

TABLEAU 8

ACTION DE R''M SUR VIII

Organométallique R''M	Rdt. (%)	Produits obtenus ^a		Observations
		C (%)	C' (%)	
CH ₂ =CHCH ₂ ZnBr, THF	24 h à 20°C	0	—	92% amine VIII
	24 h à 65°C	0	—	90% amine VIII
CH ₂ =CHCH ₂ MgBr, éther	24 h à 20°C	0	—	90% amine VIII
	24 h à 35°C	25	40	60
CH ₂ =CHCH ₂ Li, THF	15 h à 20°C	0	—	—
C ₄ H ₉ Li, pentane	15 h à 20°C	10	30	70
C ₄ H ₉ Li, éther	15 h à 20°C	0	—	—

^a C, C₄H₉C≡CCH=C(R'')CH₂N(CH₃)₂; C', C₄H₉C(R'')=CHC≡CCH₂N(CH₃)₂.

ques un comportement analogue à celui des alcools et amines vus plus haut.

En pratique, si des éthers-oxydes de type IX réagissent dans de bonnes conditions avec les magnésiens allyliques et les lithiens saturés ou allyliques pour conduire uniquement à des composés alléniques A [3], par contre les éthers-oxydes de type X semblent conduire à des résultats plus complexes: ceci est dû principalement à la concurrence avec les réactions d'addition attendues sur le système insaturé, de réactions de substitution [25] du groupement éther-oxyde qui auraient lieu par des mécanismes S_N2 , S_N2' et même S_N2'' , selon les cas de structures envisagés.

En conséquence, nous n'avons pas poursuivi l'étude du comportement des organométalliques vis à vis de tels éthers-oxydes.

Conclusion générale

Les magnésiens allyliques et les lithiens saturés et allyliques s'additionnent, dans des conditions expérimentales usuelles, sur les trois types de structure: $R'''C\equiv CCH=CHC(R)(R')Y$, $R'''CH=CHC\equiv CC(R)(R')Y$, $R'''C\equiv CC\equiv CC(R)(R')Y$ ($Y = OH, N(CH_3)_2$).

Les magnésiens ont un comportement caractéristique vis à vis de chacun des trois types de structure: addition 1,4 dans le premier cas, addition 1,2 dans les deuxième et troisième cas; ces résultats présentent une analogie très étroite avec les résultats observés lors de la réduction par $AlLiH_4$.

Les lithiens ($R'' = C_4H_9, CH_2=CHCH_2$) tout en conduisant aux mêmes types de composés que les magnésiens, peuvent assez souvent donner lieu en plus à une autre addition impliquant les pôles 4 et 1 du système conjugué ou seulement les pôles 4 et 3.

Par ailleurs, les réactions étudiées ici pourraient être utilisées dans plusieurs cas pour préparer, de manière univoque, des alcools et des amines comportant un type déterminé de groupement: soit allénique (en α ou β), soit diénique conjugué (en α), soit ényne conjugué (en α).

Partie expérimentale

Organométalliques

Pour leur préparation, voir dans la littérature: zinciques allyliques [27]; magnésiens allyliques [28]; lithiens allyliques [29-31]; C_4H_9Li au sein du pentane [32]; C_4H_9Li au sein de l'éther [33].

Préparation des alcools insaturés

$C_4H_9C\equiv CCH=CHCH_2OH$ (I). Alcool préparé par alcoylation selon [34] de l'alcool $HC\equiv CCH=CHCH_2OH$, lui-même obtenu selon [35]: rdt. 70%; Eb. $130^\circ C/17$ mmHg; structure *E* principalement.

$C_4H_9CH=CHC\equiv CCH_2OH$ (II), *Z/E* 55 : 45. Alcool préparé selon [34] par action de $(CH_2O)_n$ sur le magnésien de $C_4H_9CH=CHC\equiv CH$ préparé au sein du THF: rdt. 77%; Eb. $112-115^\circ C/14$ mmHg.

Les isomères *Z* et *E* purs sont préparés à partir des carbures *Z* et *E* purs séparés par distillation du mélange *Z/E* 55 : 45 avec une colonne à bande tournante.

$C_4H_9CH=CHC\equiv CC(OH)(CH_3)_2$ (IV), *Z/E* 53 : 47. Même méthode que ci-

dessus par action du magnésien sur l'acétone au sein de l'éther: rdt. 80%; Eb. 110–115°C/16 mmHg.

$C_4H_9C\equiv CC\equiv CCH_2OH$ (III). Alcool préparé selon [34] par action de $(CH_2O)_n$ sur le magnésien du carbure $C_4H_9C\equiv CC\equiv CH$, au sein du THF: rdt. 75%; Eb. 130°C/17 mmHg.

$C_4H_9C\equiv CC\equiv CC(OH)(CH_3)_2$ (V). Même mode opératoire que ci-dessus par action du magnésien sur l'acétone, au sein de l'éther: rdt. 81%; Eb. 109°C/2 mmHg; lit. [36].

Préparation des amines insaturées

$C_4H_9C\equiv CCH=CHCH_2N(CH_3)_2$ (VI). Amine préparée par action de $(CH_3)_2NH$ au sein du benzène sur le bromure $C_4H_9C\equiv CCH=CHCH_2Br$ (lui-même obtenu par action de PBr_3 sur l'alcool correspondant selon [39], rdt. 50%): rdt. 80%; Eb. 98–100°C/12 mmHg; structure *E* principalement.

$C_4H_9CH=CHC\equiv CCH_2N(CH_3)_2$ (VII), *Z/E* 53 : 47. Amine préparée selon [37] à partir de $C_4H_9CH=CHC\equiv CH$ [34] $(CH_2O)_n$ et $HN(CH_3)_2$ (solution aqueuse), en présence de $CuCl$, au sein du dioxanne: rdt. 83%; Eb. 110°C/19 mmHg.

$C_4H_9C\equiv CC\equiv CCH_2N(CH_3)_2$ (VIII). Même mode opératoire que précédemment à partir de $C_4H_9C\equiv CC\equiv CH$ [34], $(CH_2O)_n$ et $HN(CH_3)_2$ (solution aqueuse), en présence de $CuCl$, au sein du dioxanne: rdt. 78%; Eb. 130°C/20 mmHg; lit. [38].

Mode opératoire général pour la réaction entre un ényne ou un diyne et un organométallique

A 0.4 mol d'organométallique (cas de l'action sur un alcool) ou à 0.3 mol d'organométallique (cas de l'action sur une amine tertiaire), préparé dans un appareillage classique pour les réactions de Grignard, on additionne goutte à goutte 0.1 mol du composé $RC\equiv CCH=CHR'$ ou $RC\equiv CC\equiv CR'$ en laissant la température s'élever à volonté. Après la fin de l'addition, le milieu réactionnel est abandonné de 15–24 h à température ambiante. Dans les cas où la réaction s'est avérée incomplète, le rendement a été nettement amélioré en chauffant le milieu réactionnel à reflux du solvant aussitôt la fin de l'addition: pendant 15 h pour les réactions réalisées au sein du THF (zinciques et lithiens), 23 h pour les réactions effectuées au sein de l'éther ou du pentane (magnésiens allyliques, lithien saturé).

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 × 60 ml d'éther. Les phases étherées 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) A partir de l'alcool $C_4H_9C\equiv CCH=CHCH_2OH$ (I)

(a) $C_4H_9CH=C=CHCH(CH_2CH=CH_2)CH_2OH$. Eb. $144-145^\circ C/22$ mmHg; n_D^{20} 1.4831. IR (cm^{-1}): 3350 (OH); 1960, 870 (CH=C=CH); 3080, 1640, 990, 910 (CH=CH₂). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.70–1.12 (m, 3, CH₃); 1.15–1.70 (m, 4, CH₂); 1.75–2.50 (m, 5, CH₂C=, CH); 2.90 (s, 1, OH); 3.45 (d, 2, CH₂O); 4.75–6.25 (m, 5, CH₂=CH, CH=C=CH).

(b) $C_4H_9CH=C=CHCH(C_4H_9)CH_2OH$. Eb. $145-146^\circ C/15$ mmHg; n_D^{20} 1.4685. IR (cm^{-1}): 3350 (OH); 1960, 870 (CH=C=CH). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.70–1.12 (m, 6, CH₃); 1.15–1.75 (m, 10, CH₂); 1.80–2.45 (m, CH₂C=, CH); 3.45 (d, 2, CH₂O); 3.80 (s, 1, OH); 4.80–5.30 (m, 2, CH=C=CH).

(2) A partir de l'alcool $C_4H_9CH=CHC\equiv CCH_2OH$ (II)

(a) $C_4H_9CH=CHCH=C(CH_2CH=CH_2)CH_2OH$ Z + E. Eb. $142^\circ C/15$ mmHg; n_D^{20} 1.5042; d_4^{20} 0.885. IR (cm^{-1}): 3320 (OH); 3080, 1640, 992, 912 (CH=CH₂); 1660–1600, 965 (CH=CHCH=C). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.70–1.10 (m, 3, CH₃); 1.10–1.60 (m, 4, CH₂); 1.90–2.40 (m, 2, CH₂C=); 2.70–3.00 (m, 2, =CCH₂C=); 3.90–4.05 (m, 2, CH₂O); 4.48 (s, 1, OH); 4.80–5.20 (m, 2, CH₂=); 5.20–6.50 (m, 4, CH=CHCH=, CH=).

(b) $C_4H_9CH(CH_2CH=CH_2)CH=C=CHCH_2OH$. Obtenu à l'état pur par CPV préparative de la fraction de distillation Eb. $140-150^\circ C/20$ mmHg. IR (cm^{-1}): 3320 (OH); 3080, 1640, 990, 910 (CH=CH₂); 1960, 870 (CH=C=CH). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.65–1.00 (m, 3, CH₃); 1.05–1.65 (m, 6, CH₂); 1.75–2.40 (m, 3, CH, CH₂C=); 3.80–4.10 (m, 2, CH₂O); 4.15 (s, 1, OH); 4.75–6.30 (m, 5, CH=C=CH, CH=CH₂).

(c) $C_4H_9CH=CHCH=C(C_4H_9)CH_2OH$ Z + E. Obtenu à l'état pur par CPV préparative de la fraction de distillation: Eb. $145-150^\circ C/17$ mmHg. IR (cm^{-1}): 3320 (OH), 1660–1600, 965 (CH=CHCH=C). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.60–1.10 (m, 6, CH₃); 1.10–1.60 (m, 8, CH₂); 1.90–2.40 (m, 4, CH₂C=); 3.80–4.15 (m, 3, CH₂OH); 5.0–6.40 (m, 3, CH=CHCH=C).

(d) $C_4H_9CH(C_4H_9)CH=C=CHCH_2OH$. Obtenu à l'état pur par CPV préparative de la fraction de distillation: Eb. $145-150^\circ C/17$ mmHg. IR (cm^{-1}): 3310 (OH); 1963, 868 (CH=C=CH). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.65–1.05 (m, 6, CH₃); 1.05–1.65 (m, 12, CH₂); 1.75–2.40 (m, 1, CH); 3.90–4.10 (m, 2, CH₂O); 4.10 (s, 1, OH); 4.75–5.35 (m, 2, CH=C=CH).

(3) A partir de l'alcool $C_4H_9C\equiv CC\equiv CCH_2OH$ (III).

(a) $C_4H_9C\equiv CCH=C(CH_2CH=CH_2)CH_2OH$. Eb. $143^\circ C/14$ mmHg; n_D^{20} 1.5014. IR (cm^{-1}): 3320 (OH); 3080, 1640, 998, 917 (CH=CH₂); 2220 (C≡C conj.); 840 (CH=C conj.). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.70–1.15 (m, 3, CH₃); 1.15–1.85 (m, 4, CH₂); 2.10–2.55 (m, 2, CH₂–C≡); 2.80–3.20 (m, 2, CH₂C=); 3.95 (s, 2, CH₂O); 4.12 (s, 1, OH); 4.70–5.30 (m, 2, CH₂=); 5.40–6.15 (m, 2, CH=).

(b) $C_4H_9C\equiv CCH=C(C_4H_9)CH_2OH$. Eb. $112^\circ C/0.1$ mmHg; n_D^{20} 1.4869; d_4^{20} 0.887. IR (cm^{-1}): 3340 (OH); 2210 (C≡C conj.); 840 (CH=C conj.). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.70–1.15 (m, 6, CH₃); 1.15–1.85 (m, 8, CH₂); 2.05–2.60 (m, 4, CH₂C≡); 4.00 (s, 2, CH₂O); 4.40 (s, 1, OH); 5.40–5.60 (m, 1, CH=).

(c) $C_4H_9C\equiv CCH=C(CH(C_2H_5)CH=CH_2)CH_2OH$. Eb. $116^\circ C/1$ mmHg; n_D^{20} 1.4982. IR (cm^{-1}): 3320 (OH); 3080, 1640, 995, 910 (CH=CH₂); 2215 (C≡C conj.); 840 (CH=C conj.). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.70–1.15 (m, 6, CH₃);

1.15–1.90 (m, 6, CH₂); 2.10–2.55 (m, 2, CH₂C≡); 3.10–3.55 (m, 1, CH); 3.60 (s, 1, OH); 4.0 (s, 2, CH₂O); 4.70–5.25 (m, 2, CH₂=); 5.45–6.15 (m, 2, CH=).

(4) A partir de l'alcool C₄H₉CH=CHC≡CC(OH)(CH₃)₂ (IV)

(a) C₄H₉CH(CH₂CH=CH₂)CH=C=CHC(OH)(CH₃)₂. Eb. 94°C/1 mmHg. IR (cm⁻¹): 3350 (OH); 3080, 1645, 995, 910 (CH=CH₂); 1965, 880 (CH=C=CH). RMN (CCl₄, δ, ppm): 0.70–1.10 (m, 3, CH₃); 1.30 (s, 6, CH₃); 1.10–1.80 (m, 6, CH₂); 1.80–2.45 (m, 4, CH₂C=, CH, OH); 4.85–6.40 (m, 5, CH=CH₂, CH=C=CH).

(b) C₄H₉CH(C₄H₉)CH=C=CHC(OH)(CH₃)₂. Eb. 129°C/4 mmHg; n_D²⁰ 1.4645. IR (cm⁻¹): 3340 (OH); 1965, 880 (CH=C=CH). RMN (CCl₄, δ ppm): 0.70–1.15 (m, 6, CH₃); 1.15–1.85 (m, 18, CH₂, (CH₃)₂); 1.85–2.30 (m, 1, CH); 3.70 (s, 1, OH); 4.90–5.45 (m, 2, CH=C=CH).

(5) A partir de l'alcool C₄H₉C≡CC≡CC(OH)(CH₃)₂ (V)

(a) C₄H₉C≡CCH=C(CH₂CH=CH₂)C(OH)(CH₃)₂ + C₄H₉C(CH₂CH=CH₂)=CHC≡CC(OH)(CH₃)₂. Eb. 145–150°C/15 mmHg. IR (cm⁻¹): 3360 (OH); 3080, 1640, 990, 910 (CH₂=CH); 2210 (C≡C conj.); 840 (CH=C conj.).

(b) C₄H₉C≡CCH=C(C₄H₉)C(OH)(CH₃)₂. Obtenu à l'état pur par CPV préparative de la fraction de distillation: Eb. 125–132°C/2 mmHg. IR (cm⁻¹): 3390 (OH); 2210 (C≡C conj.); 840 (CH=C conj.). RMN (CCl₄, δ, ppm): 0.70–1.15 (m, 6, CH₃); 1.35 (s, 6, CH₃); 1.15–1.95 (m, 8, CH₂); 2.00–2.55 (m, 4, CH₂C≡, CH₂C=); 2.75 (s, 1, OH); 5.50–5.70 (m, 1, CH=).

(c) C₄H₉C(C₄H₉)=CHC≡CC(OH)(CH₃)₂. Obtenu à l'état pur par CPV préparative de la fraction de distillation: Eb. 125–132°C/2 mmHg. n_D²⁰ 1.4842. IR (cm⁻¹): 3360 (OH), 2210 (C≡C conj.); 840 (CH=C conj.). RMN (CCl₄, δ, ppm): 0.65–1.12 (m, 6, CH₃); 1.15–1.75 (m, 8, CH₂); 1.45 (s, 6, CH₃); 1.75–2.65 (m, 4, CH₂C=); 3.85 (s, 1, OH); 3.00–3.40 (m, 1, CH=).

(6) A partir de l'amine C₄H₉C≡CCH=CHCH₂N(CH₃)₂ (VI)

(a) C₄H₉CH=C=CHCH(CH₂CH=CH₂)CH₂N(CH₃)₂. Eb. 118°C/15 mmHg. IR (cm⁻¹): 3080, 1642, 992, 910 (CH=CH₂); 1960, 870 (CH=C=CH). RMN (CCl₄, δ, ppm): 0.75–1.15 (m, 3, CH₃); 1.15–1.55 (m, 4, CH₂); 1.90–2.70 (m, 13, CH₂C=, NCH₂CHC=, N(CH₃)₂); 4.70–6.20 (m, 5, CH=C=CH, CH=CH₂).

(b) C₄H₉CH=C=CHCH(C₄H₉)CH₂N(CH₃)₂. Eb. 123°C/15 mmHg. IR (cm⁻¹): 1960, 872 (CH=C=CH). RMN (CCl₄, δ, ppm): 0.70–1.10 (m, 6, CH₃); 1.10–1.50 (m, 10, CH₂); 1.70–2.70 (m, 11, CH₂C=, CHCH₂N, N(CH₃)₂); 4.70–5.20 (m, 2, CH=C=CH).

(7) A partir de l'amine C₄H₉CH=CHC≡CCH₂N(CH₃)₂ (VII)

(a) C₄H₉CH=CHCH=C(CH₂CH=CH₂)CH₂N(CH₃)₂ Z + E. Eb. 125°C/16 mmHg. IR (cm⁻¹): 3080, 1637, 989, 908 (CH=CH₂), 1660–1600, 960 (CH=CH-CH=C). RMN (CCl₄, δ, ppm): 0.70–1.10 (m, 3, CH₃); 1.10–1.70 (m, 4, CH₂); 1.70–2.10 (m, 2, CH₂C=); 2.10 (s, 6, CH₃); 2.55–3.00 (m, 4, CH₂); 4.75–6.05 (m, 6, CH=CHCH=, CH=CH₂).

(b) C₄H₉CH(CH₂CH=CH₂)CH=C=CHCH₂N(CH₃)₂. Eb. 120°C/16 mmHg; n_D²⁰ 1.4789. IR (cm⁻¹): 3080, 1639, 992, 910 (CH=CH₂); 1962, 873 (CH=C=CH). RMN (CCl₄, δ, ppm): 0.70–1.10 (m, 3, CH₃); 1.10–1.65 (m, 6, CH₂);

1.90–2.40 (m, 9, CHCH₂C=, N(CH₃)₂); 2.75–3.00 (m, 2, CH₂N); 4.75–6.10 (m, 5, CH=C=CH, CH=CH₂).

(c) C₄H₉CH(C₄H₉)CH=C=CHCH₂N(CH₃)₂. Eb. 123°C/14 mmHg; n_D²⁰ 1.4660. IR (cm⁻¹): 1960, 970 (CH=C=CH). RMN (CCl₄, δ, ppm): 0.65–1.10 (m, 6, CH₃); 1.10–1.70 (m, 12, CH₂); 1.70–2.40 (m, 7, CH, N(CH₃)₂); 2.70–3.00 (m, 2, CH₂N); 4.65–5.25 (m, 2, CH=C=CH).

(8) A partir de l'amine C₄H₉C≡CC≡CCH₂N(CH₃)₂ (VIII).

(a) C₄H₉C≡CCH=C(CH₂CH=CH₂)CH₂N(CH₃)₂. Amine obtenue à l'état pur par CPV préparative de la fraction de distillation: Eb. 110–115°C/13 mmHg. IR (cm⁻¹): 3080, 1641, 995, 915 (CH=CH₂); 2210 (C≡C conj.); 840 (CH=C conj.). RMN (CCl₄, δ, ppm): 0.75–1.15 (m, 3, CH₃); 1.15–1.95 (m, 4, CH₂); 2.00–2.55 (m, 8, CH₃, CH₂C≡); 2.72 (s, 2, CH₂N); 2.90–3.30 (m, 2, CH₂C=); 4.80–6.15 (m, 4, CH=, CH=CH₂).

(b) C₄H₉C(CH₂CH=CH₂)=CHC≡CCH₂N(CH₃)₂. Amine obtenue à l'état pur par CPV préparative de la fraction de distillation: Eb. 110–115°C/13 mmHg. IR (cm⁻¹): 3080, 1640, 995, 915 (CH=CH₂); 2220 (C≡C conj.); 840 (CH=C conj.). RMN (CCl₄, δ, ppm): 0.75–1.15 (m, 3, CH₃); 1.15–1.85 (m, 4, CH₂); 2.00–2.60 (m, 8, CH₃, CH₂C≡); 2.55–3.20 (m, 4, CH₂N, CH₂C=); 4.85–6.20 (m, 4, CH=, CH=CH₂).

(c) C₄H₉C≡CCH=C(C₄H₉)CH₂N(CH₃)₂ + C₄H₉C(C₄H₉)=CHC≡CCH₂N(CH₃)₂. Eb. 120–125°C/15 mmHg. IR (cm⁻¹): 2220 (C≡C conj.); 1630, 840 (CH=C conj.).

Bibliographie

- 1 C. Nivert, B. Mauzé et L. Miginiac, J. Organometal. Chem., 44 (1972) 69.
- 2 G. Courtois et L. Miginiac, J. Organometal. Chem., 69 (1974) 1.
- 3 G. Courtois, B. Mauzé et L. Miginiac, J. Organometal. Chem., 72 (1974) 309.
- 4 D. Mesnard et L. Miginiac, J. Organometal. Chem., 117 (1976) 99.
- 5 G. Courtois et L. Miginiac, J. Organometal. Chem., 117 (1976) 201.
- 6 M. Gaudemar, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 273 (1971) 1669.
- 7 F. Bernadou, B. Mauzé et L. Miginiac, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 276 (1973) 1645.
- 8 G. Viehe, Chemistry of Acetylenes, M. Dekker, New-York, 1969, p. 407–410 et références citées.
- 9 W. Oroshnik, J. Amer. Chem. Soc., 77 (1955) 4048.
- 10 R.G. Powell, C.R. Smith, C.A. Glass, et I.A. Wolff, J. Org. Chem., 30 (1965) 610.
- 11 F. Bohlmann, R. Enkelmann et W. Plettner, Ber., 97 (1964) 2118.
- 12 M. Santelli et M. Bertrand, Bull. Soc. Chim. Fr., (1973) 2331 et 2335.
- 13 E.B. Bates, E.R.H. Jones et M.C. Whiting, J. Chem. Soc., (1954) 1854.
- 14 L. Crombie, S.H. Harper et R.J.D. Smith, J. Chem. Soc., (1957) 2754.
- 15 H.G. Richey Jr. et F.W. Von Rein, J. Organometal. Chem., 20 (1969) P32.
- 16 F. Bernadou, Thèse de Docteur-Ingénieur, A.O. C.N.R.S. 12334, Poitiers, mars 1976.
- 17 V.A. Kormer et A.A. Petrov, Zh. Obshch. Khim., 30 (1960) 3890; Chem. Abstr., 55 (1961) 23328.
- 18 L.N. Cherkasov et Kh.V. Bal'yan, Zh. Org. Khim., 2 (1966) 1934; J. Org. Chem., USSR, Engl. Transl., 2 (1966) 1902.
- 19 H.G. Richey Jr. et F.W. Von Rein, Tetrahedron Lett., (1971) 3777 et 3781.
- 20 L.N. Cherkasov et Kh.V. Bal'yan, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Tekhnol., 12 (1969) 443; Chem. Abstr., 71 (1969) 38219g.
- 21 L.N. Cherkasov, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim., Khim. Tekhnol., 14 (1971) 1117; Chem. Abstr., 75 (1971) 140173g.
- 22 G. Courtois, résultats inédits.
- 23 L.N. Cherkasov et R.S. Razina, Zh. Org. Khim., 9 (1973) 17; Chem. Abstr., 79 (1973) 4884v.
- 24 L.N. Cherkasov et A.N. Krivosheya, Chem. Abstr., 81 (1974) 169027x.
- 25 M.S. Sargsyan et S.O. Badanyan, Arm. Khim. Zh., 28 (1975) 546; Chem. Abstr., 83 (1975) 192134e.
- 26 J.J. Eisch, The Chemistry of organometallic Compounds, MacMillan, New-York, 1967, p. 62.

- 27 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 974.
- 28 W.G. Young, J.F. Lane, A. Loshokoff et S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59 (1937) 2441.
- 29 J.J. Eisch et A.M. Jacobs, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2145.
- 30 D. Seyferth et M.A. Weiner, *Org. Synth.*, 41 (1961) 30.
- 31 Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 4156.
- 32 H. Gilman, F.W. Moore et O. Baine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2479.
- 33 A.C. Cope, H.H. Lee et H.E. Petree, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2849.
- 34 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971.
- 35 L.J. Haynes, I. Heilbron, E.R.H. Jones et F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.*, (1947) 1584.
- 36 J.F. Labarre, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 252 (1961) 1169.
- 37 R. Mornet et L. Gouin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 207.
- 38 B.P. Gusev, V.V. Tatarchuk, I.N. Azerbaev et V.F. Lucherov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, (1966) 1272; *Chem. Abstr.*, 63 (1965) 11342g.
- 39 H.B. Henbest, E.R.H. Jones et I.M.S. Walls, *J. Chem. Soc.*, (1950) 3646.
- 40 B. Mauzé, *J. Organometal. Chem.*, 131 (1977) 321.