

## ADDITION D'ORGANOMETALLIQUES ALLYLIQUES ET D'ORGANOLITHIENS SATURÉS AUX ÉNYNES CONJUGUÉS, SIMPLES ET FONCTIONNELS

G. COURTOIS, B. MAUZE et L. MIGINIAC

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

(Reçu le 20 décembre 1973)

### Summary

Reactive organometallic compounds such as allyl-zinc, -magnesium, and -lithium and saturated lithium compounds are shown to bring about readily an addition reaction with simple and  $\alpha$ -substituted conjugated enynes  $R-C\equiv C-CH=CH-CH_2-R'$  [ $R = H, CH_3$ ;  $R' = \text{alkyl, OH, } OC_4H_9, NHC_2H_5, N(C_2H_5)_2$ ].

The regioselectivity of the reaction depends on the nature of the metal atom in the organometallic compound. The reaction takes place also in certain cases with organometallic vinyl compounds.

### Résumé

Il est montré 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  $\alpha$ -fonctionnels:  $R-C\equiv C-CH=CH-CH_2-R'$  [ $R = H, CH_3$ ;  $R' = \text{alcoyle, OH, } OC_4H_9, NHC_2H_5, N(C_2H_5)_2$ ].

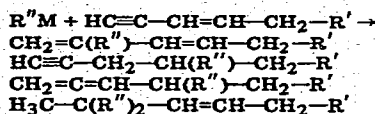
Les caractères généraux de cette réaction ont été étudiés; il apparaît notamment que la régiosélectivité de la réaction dépend essentiellement de la nature du métal de l'organométallique. La réaction peut également avoir lieu, dans certains cas, avec les organométalliques vinyliques.

---

De récents travaux ont montré que les organométalliques allyliques et les organolithiens saturés sont susceptibles de s'additionner aux liaisons carbone-carbone éthyléniques, acétyléniques et alléniques (voir notamment réfs. 1–10 et références incluses).

Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'effectuer une étude comparative de l'addition de ces mêmes organométalliques,  $CH_2=CH-CH_2-M$  ( $M = Zn, Mg, Li$ );  $R'''-CH=CH-CH_2-M$  ( $M = Zn, Mg, Li$ ;  $R''' = CH_3, C_2H_5$ ) et

TABLEAU 1



R'	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> - ZnBr (THF)		CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -MgBr (Ether)			CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> - Li (THF)		n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -Li (pentane ou hexane)		
	Produits	Rdt. (%)	Produits	Rdt. (%)	% II	% III	Produits	Rdt. (%)	Produits	Rdt. (%)
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	I	59	II, III	37	82	18	II	40	II	40
OH	I <sup>a</sup> , IV	63, 14	II, III	77	32 <sup>b</sup>	68 <sup>b</sup>	II	50	II	14
OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	I	57	II, III	83	40	60	II	35	II	24
NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	I, IV	40, 18	II, III	68	80	20	reaction complexe		reaction complexe	
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	I, IV	15 14	II, III	68	68	32	II	42	II	44

<sup>a</sup> Dans ce cas, en prolongeant le temps de chauffage des réactifs, on peut obtenir en plus de I et IV, une faible quantité de II. <sup>b</sup> Les pourcentages observés ici pour II et III ne varient pratiquement pas lorsqu'on modifie les conditions expérimentales: contact à 25°: 30/70; chauffage 1 h à reflux de l'éther: 32/68; chauffage 23 h: 33/67; chauffage 48 h: 35/65.

n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-M (M = Li), sur les composés: R-C<sup>4</sup>≡C<sup>3</sup>-CH<sup>2</sup>=CH<sup>1</sup>-CH<sub>2</sub>-R' [R = H, CH<sub>3</sub>; R' = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, OH, OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>].

Sur un tel système, après une éventuelle métallation, l'action d'une mole d'organométallique est susceptible de conduire: soit à l'addition 3,4 sur la triple liaison, soit à l'addition 1,2 sur la double liaison, soit à l'addition 1,4 sur le système conjugué.

Pour chaque cas, deux orientations de l'addition sont possibles; de plus, l'addition d'une seconde, puis d'une troisième mole d'organométallique est envisageable, lorsqu'on opère, comme c'est le cas ici avec un excès de réactif organométallique.

#### Action de H<sub>2</sub>C=CH-CH<sub>2</sub>-M et n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-M sur les énynes (R = H)

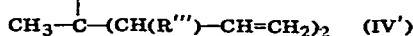
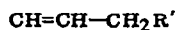
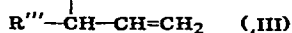
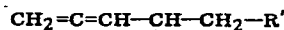
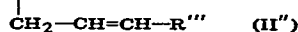
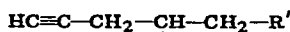
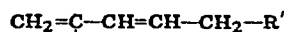
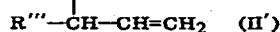
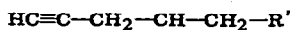
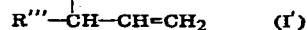
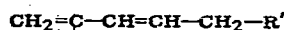
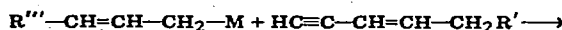
Le Tableau 1 rapporte les produits obtenus dans l'action de 4 moles d'organométallique R''M (R'' = allyle, butyle) pour 1 mole d'ényne.

Ces réactions ont généralement lieu à la température ambiante, elles sont rendues complètes par un chauffage de quelques heures à reflux du solvant. Parmi toutes les structures envisageables, les produits obtenus correspondent aux seules structures I-IV et il en est de même en opérant avec un plus grand excès d'organométallique (6 moles/1 mole).

Nous constatons que quelle que soit la nature de R', le type et le sens de l'addition sont toujours les mêmes pour un organométallique donné: addition 3,4 pour le zincique (mono- et bis-addition), additions 1,2 et 1,4 pour le magnésien et addition 1,2 pour les lithiens; pour ces derniers, on observe l'addition 1,2 quel que soit le groupement alcoyle (allyle, butyle) et quelle que soit la méthode d'obtention du lithien (Eisch [11] ou Seyferth [12]).

Nous remarquons que l'orientation de chaque addition est généralement celle observée avec les dérivés acétyléniques vrais [7, 9, 12, 13] et les dérivés α-éthyléniques [2, 3, 6] dans les séries possédant une seule insaturation.

TABLEAU 2



R'''	R'	M = Zn		M = Mg		M = Li	
		Produits	Rdt. (%)	Produits	Rdt. (%)	Produits	Rdt. (%)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	I' + II'	55	II', III'	32, 8	II', II''	26, 7
CH <sub>3</sub>	OH	I'	74	II', III'	27, 51	II', II''	50, 8

Les rendements sont généralement bons sauf dans le cas de l'action des lithiens sur l'amine secondaire pour lequel la réaction a bien lieu, mais donne des résultats très complexes (voir également le même phénomène Tableau 3).

En résumé, il apparaît que la structure du produit obtenu dépend essentiellement de la nature du métal de l'organométallique.

#### Action de $R'''-CH=CH-CH_2-M$ sur les énynes ( $R = H$ )

La régiosélectivité observée précédemment persiste lorsque l'organométallique est  $\alpha$ -éthylénique substitué, comme le montrent les résultats du Tableau 2, relatifs à un carbure et un alcool.

Nous observons seulement une réaction de monoaddition (pas de produit (IV')), même en présence d'un fort excès d'organométallique, avec généralement une nette prépondérance de la structure correspondant à une transposition allylique au niveau de l'organométallique.

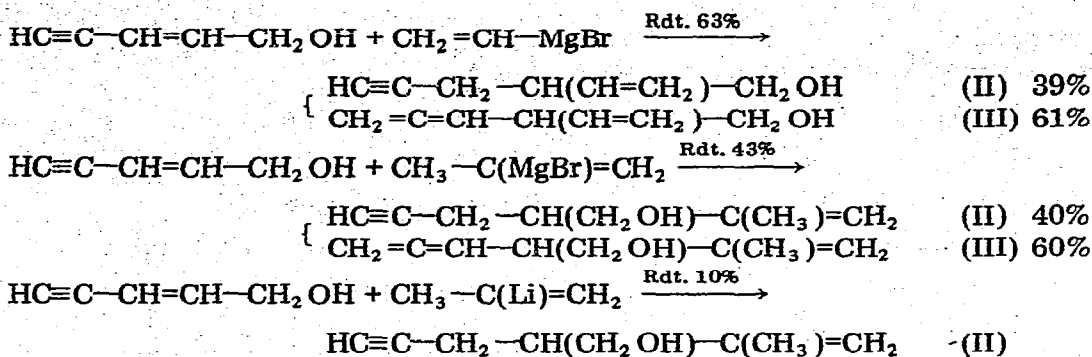
Il apparaît cependant une faible quantité de produit correspondant à une réaction sans transposition allylique pour  $R' = C_3H_7$ ,  $M = Zn$ , pour  $R' = C_3H_7$ ,  $M = Li$  et pour  $R' = OH$ ,  $M = Li$ . Dans le premier cas, on constate d'ailleurs que le pourcentage de I' augmente nettement aux dépens de celui de I'' lorsqu'on prolonge le temps de contact des réactifs, traduisant ainsi le caractère réversible de cette addition [13]: contact 3 h à 25°: Rdt. 55%, I'/I'' 95/5; 2 h à reflux du THF: Rdt. 53%, I'/I'' 70/30; 8 h à reflux du THF: Rdt. 50%, I'/I'' 66/34.

Nous n'avons pas observé de phénomène semblable dans les deux autres cas.

#### Action éventuelle de d'autres organométalliques sur les énynes ( $R = H$ )

Nous avons envisagé l'étude de l'action de d'autres organométalliques, principalement sur l'ényne  $R = H$ ,  $R' = OH$ . Dans des conditions expérimentales analogues à celles utilisées ci-dessus:  $(CH_2=CH-CH_2)_3Al_2Br_3$ ,  $C_6H_5-CH_2-M$  ( $ZnBr$ ,  $MgCl$ ,  $MgBr$ ),  $C_2H_5-MgBr$ ,  $C_6H_5-C\equiv C-MgBr$ ,  $C_4H_9-C\equiv C-MgBr$  et  $C_6H_5-Li$  se sont révélés sans action. Il en est de même pour  $(CH_2=CH-CH_2)_2-CuLi$ , préparé selon réf. 17 après un contact entre réactifs de 24 h à 0°.

Par contre, nous avons constaté que les magnésiens et lithiens vinyliques sont susceptibles d'agir sur l'ényne ( $R = H$ ,  $R' = OH$ ), comme le montrent les résultats suivants:



Cette réaction d'addition est à rapprocher de celle observée entre un magnésien vinylique et un alcool [4] ou un carbure [14] acétyléniques.

Nous remarquons que les magnésiens conduisent encore ici à la fois aux additions 1,2 et 1,4 tandis que le lithien conduit uniquement à l'addition 1,2, confirmant à nouveau le rôle primordial de la nature du métal de l'organométallique dans cette réaction.

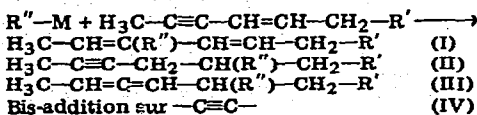
Mais nous n'avons pu réaliser ce type d'addition que dans quelques cas: par exemple, les organométalliques  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{M}$  ( $\text{M} = \text{MgBr}, \text{Li}$ ) semblent bien réagir mais on n'obtient que des polymères. Il en est de même lors de l'action des magnésiens et lithiens vinyliques sur les composés  $\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{OC}_4\text{H}_9, \text{NHC}_2\text{H}_5, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  et sur les composés  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{OH}, \text{OC}_4\text{H}_9, \text{NHC}_2\text{H}_5, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ce qui semble indiquer que l'addition des organométalliques vinyliques aux liaisons insaturées carbone-carbone est beaucoup moins générale que celle des organométalliques allyliques et lithiens saturés.

#### Action de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{M}$ et de $n\text{-C}_4\text{H}_9-\text{M}$ sur les énynes ( $\text{R}' = \text{CH}_3$ )

L'action des organométalliques allyliques simples et des organolithiens saturés (3 moles pour une mole de réactif) sur les énynes ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' \neq n\text{-C}_3\text{H}_7, \text{OH}, \text{OC}_4\text{H}_9, \text{NHC}_2\text{H}_5, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) a été ensuite envisagée (Tableau 3).

Nous constatons que quelle que soit la nature de  $\text{R}'$ , le zincique n'agit pas, dans les conditions expérimentales utilisées dans ce travail; il en est de même en chauffant à reflux plusieurs heures au sein du toluène. Avec le magnésien et les lithiens, la réaction est plus difficile à réaliser que dans la série précédente, mais après un chauffage à reflux du solvant pendant quelques heures, la réaction a lieu dans plusieurs cas.

TABLEAU 3



R'	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{ZnBr}$		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{MgBr}$		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Li}$		$n\text{-C}_4\text{H}_9-\text{Li}$	
	Produits	Rdt. (%)	Produits	Rdt. (%)	Produits	Rdt. (%)	Produits	Rdt. (%)
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	Pas de réaction		Pas de réaction		III	56	Pas de réaction	
OH	Pas de réaction		III	45	III	17	III	10
$\text{OC}_4\text{H}_9$	Pas de réaction		III	55	III	77	III	25
$\text{NHC}_2\text{H}_5$	Pas de réaction		III	47	Réaction complexe		Réaction complexe	
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Pas de réaction		Réaction complexe		Réaction complexe		III	8

Ici, nous observons que le magnésien et les lithiens se comportent de la même façon et conduisent uniquement à des structures alléniques III ce qui présente un intérêt certain en synthèse organique.

A noter que la formation exclusive du composé allénique persiste lorsqu'on fait varier les conditions expérimentales.

#### Examen de l'ensemble des résultats

Sur l'ensemble de ces résultats, nous pouvons faire les remarques suivantes:

(1) La réaction d'addition a lieu quelle que soit la nature de R' (alcoyle ou groupement fonctionnel); la présence d'un groupement susceptible d'exercer une assistance nucléophile ( $-\ddot{O}-$ ,  $-\ddot{N}<$ ) joue sans doute un rôle favorable mais cette présence n'est pas indispensable, alors qu'elle l'est généralement en série insaturée simple lors de l'action, dans des conditions expérimentales usuelles, des mêmes organométalliques que ceux étudiés ici [1-8]. L'activation apportée par la conjugaison est sans doute suffisante pour que l'addition puisse avoir lieu avec des organométalliques réactifs tels que les zinciques, magnésiens, lithiens allyliques et lithiens saturés.

(2) La régiosélectivité de la réaction en fonction de la nature du groupement métallique peut se justifier, dans une certaine mesure, en considérant des effets d'encombrement stérique.

Nous avons en effet un encombrement croissant selon la séquence  $R\text{Li} < R-\text{MgX} < R-\text{ZnX}$ , d'où une préférence très nette des zinciques pour le site réactionnel le moins encombré ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), tandis que le magnésien conduira aux additions 1,2 et 1,4 et les lithiens à l'addition 1,2 sur la liaison éthylénique, site le plus encombré, mais le plus proche du groupe fonctionnel, dans le cas général.

(3) La présence d'un H acétylénique favorise nettement la réaction dans tous les cas, grâce à la métallation qui contribue à augmenter la polarisation du système conjugué.

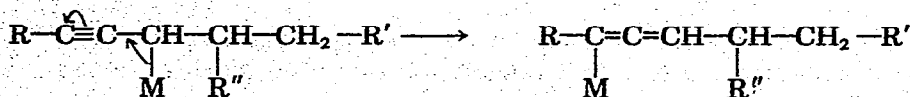
L'existence et la structure de composés intermédiaires métallés ont été démontrées par deutérolyse, en série allylique simple: (a) addition 3,4 (cas du zincique):  $\text{D}_2 \text{C}=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}'$  ( $\text{R}' = \text{OH}; \text{C}_3\text{H}_7$ ),  $\text{D}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}'$  ( $\text{R}' = \text{OH}$ ); (b) addition 1,2 (cas des magnésien et lithien):  $\text{D}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHD}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{R}'$  ( $\text{R}' = \text{OH}$ ); (c) addition 1,4 (cas du magnésien):  $\text{D}_2 \text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{R}'$  ( $\text{R}' = \text{OH}$ ).

De plus, la métallation de l'hydrogène acétylénique s'avère indispensable dans le cas du zincique, puisque le remplacement de  $-\text{H}$  par  $-\text{CH}_3$  interdit toute réaction. Nous retrouvons ici le phénomène observé par [13, 14] lors de l'étude de l'action du bromure d'allylzinc sur  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$  et  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$  ( $\text{R} = \text{alcoyle}, \text{C}_6\text{H}_5$ ).

(4) L'obtention de la structure allénique peut s'expliquer par un mécanisme tout à fait semblable à celui préconisé pour la réduction d'énylnols en alcools

alléniques [15, 16]:  $\text{R}-\overset{\curvearrowright}{\text{C}}\equiv\text{C}-\overset{\curvearrowright}{\text{CH}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}'$   
 $\text{M}-\text{R}''$

On ne saurait cependant exclure la possibilité d'obtention de la structure allénique à partir d'une addition 1,2, suivie d'une transposition propargyl-allénylique, partielle ( $\text{R} = \text{H}$ ) ou totale ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ), au sein du milieu réactionnel ou lors de l'hydrolyse.



### Conclusion générale

Nous avons montré que les organométalliques réactifs tels que les zinciques, magnésiens, lithiens allyliques et lithiens saturés agissent dans des conditions usuelles, sur les énynes conjugués simples et fonctionnels. L'addition des organométalliques vinyliques a été observée dans quelques cas seulement. En série acétylénique vraie, la régiosélectivité de l'addition dépend essentiellement de la nature du métal. En série acétylénique substituée, l'addition n'a pas lieu avec les zinciques et dans les autres cas elle conduit exclusivement à des structures alléniques difficilement accessibles par ailleurs.

### Partie expérimentale

#### Organométalliques

Pour leur préparation voir la littérature: magnésiens saturé, acétyléniques et benzyliques [18];  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  au sein du pentane [19]; magnésiens vinyliques [20]; lithien vinylique [21]; zinciques allyliques et benzylique [22]; magnésiens allyliques [23]; lithiens allyliques [11, 12, 24]; aluminiques allyliques [25];  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Li}$  au sein de l'éther [29].

#### Enynes

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$ . Ce composé a été préparé selon réf. 26. Rdt. 45%; Eb. (53 mmHg) 61–63°; mélange *cis/trans* 55/45.

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ . Ce composé a été préparé selon réf. 27. Rdt. 35%; Eb. (15 mmHg) 68°; structure principalement *trans*.

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ . Ce composé a été préparé par action de  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{Na}$  au sein du THF sur le bromure  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$  (lui-même obtenu selon réf. 28). Rdt. 60%; Eb. (15 mmHg) 72°; structure *trans*.

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$ . Ce composé a été préparé au sein de  $\text{C}_6\text{H}_5$  par action d'un excès de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  sur le bromure ci-dessus. Rdt. 65%; Eb. (15 mmHg) 55°; structure *trans*.

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Ce composé a été préparé au sein de  $\text{C}_6\text{H}_6$  par action de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  sur le bromure. Rdt. 75%; Eb. (15 mmHg) 64°; structure *trans*.

Le carbure et l'alcool ont été transformés en composés acétyléniques substitués par action de  $\text{NH}_2\text{Li}/\text{NH}_3$  (liq.), puis de  $\text{ICH}_3$ , selon réf. 26 (p. 39).

$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$ . Rdt. 80%; Eb. (40 mmHg) 76–80°; mélange *cis/trans* 55/45.

$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ . Rdt. 75%; Eb. (15 mmHg) 88°; structure *trans*.

La transformation de l'alcool en bromure, selon réf. 28, a ensuite permis la préparation de l'éther-oxyde et des amines secondaire et tertiaire en opérant comme pour les dérivés acétyléniques vrais.

$H_3C-C\equiv C-CH=CH-CH_2-O-(CH_2)_3-CH_3$ . Rdt. 85%; Eb. (12 mmHg) 89°; structure *trans*.

$H_3C-C\equiv C-CH=CH-CH_2-NH-C_2H_5$ . Rdt. 60%; Eb. (18 mmHg) 84°; structure *trans*.

$H_3C-C\equiv C-CH=CH-CH_2-N(C_2H_5)_2$ . Rdt. 80%; Eb. (20 mmHg) 92°; structure *trans*.

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

A 0.4 mole d'organométallique (lorsque R = H pour l'ényne) ou à 0.3 mole d'organométallique (lorsque R = CH<sub>3</sub>), préparé dans un appareillage classique pour les réactions de Grignard, on additionne goutte à goutte 0.1 mole du composé R-C≡C-CH=CH-CH<sub>2</sub>-R' en laissant la température s'élever à volonté. Après la fin de l'addition, le milieu réactionnel est abandonné 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<sub>4</sub>OH à 20% (cas des zinciques) ou par une solution glacée et saturée de ClNH<sub>4</sub> (cas des magnésiens et des lithiens). La phase organique est décantée, la phase aqueuse est extraite par 4 × 60 cm<sup>3</sup> d'éther. Les phases étherées sont séchées sur CO<sub>3</sub>K<sub>2</sub> 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 ± 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 d'organométalliques allyliques simples sur HC≡C-CH=CH-CH<sub>2</sub>-R'

(a) R' = CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

$CH_2=C(CH_2-CH=CH_2)-CH=CH-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$  (I). Eb. (21 mmHg) 79–81°. Le composé correspond à un mélange *cis/trans* 33/67; les deux isomères ont été séparés par chromatographie préparative en phase gazeuse.

Isomère *cis*:  $n_D^{20}$  1.4591. IR (cm<sup>-1</sup>): 3084, 1638, 991–911 (CH=CH<sub>2</sub>); 896 (=CH<sub>2</sub>). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 0.9 (t, 3, CH<sub>3</sub>); 1.10–1.70 (m, 4, CH<sub>2</sub>); 2.00–2.50 (m, 2, CH<sub>2</sub>-CH=CH); 2.70–3.00 (m, 2, CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>); 4.72–5.20 (m, 4, =CH<sub>2</sub>); 5.25–6.20 (m, 3, CH=, CH=CH *cis*).

Isomère *trans*:  $n_D^{20}$  1.4692. IR (cm<sup>-1</sup>): 3084, 1642, 994–912 (CH=CH<sub>2</sub>); 1605, 967 (CH=CH *trans*); 888 (=CH<sub>2</sub>). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 0.9 (t, 3, CH<sub>3</sub>); 1.10–1.60 (m, 4, CH<sub>2</sub>); 1.80–2.30 (m, 2, CH<sub>2</sub>-CH=CH); 2.80–3.05 (m, 2, CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>); 4.75–5.23 (m, 4, =CH<sub>2</sub>); 5.35–6.30 (m, 3, CH=CH *trans*, CH=).

$D_2C=C(CH_2-CH=CH_2)-CH=CH-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$  (I, deutéré). Eb. (23 mmHg) 85°; mélange cis/trans 33/67. IR ( $cm^{-1}$ ): 3080, 1640, 993, 909 ( $CH=CH_2$ ); 1604, 963 ( $CH=CH$  trans). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.9 (t, 3,  $CH_3$ ); 1.10–1.70 (m, 4,  $CH_2$ ); 1.80–2.50 (m, 2,  $CH_2-CH=CH$ ); 2.70–3.10 (m, 2,  $CH_2-CH=CH_2$ ); 4.80–6.20 (m, 5,  $CH=CH$ ,  $CH=CH_2$ ).

$HC\equiv C-CH_2-CH(CH_2-CH=CH_2)-(CH_2)_3-CH_3$  (II). Eb. (19 mmHg) 70°;  $n_D^{20}$  1.4439;  $d_4^{20}$  0.796. IR ( $cm^{-1}$ ): 3080, 1640, 992, 911 ( $CH=CH_2$ ); 3320, 2120 ( $-C\equiv CH$ ). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.80–1.10 (m, 3,  $CH_3$ ); 1.10–1.75 (m, 6,  $(CH_2)_3$ ); 1.87 (t, 1,  $\equiv CH$ ); 2.00–2.50 (m, 5,  $CH_2-C\equiv$ ,  $CH_2-CH=$ ,  $CH$ ); 4.85–5.30 (m, 2,  $CH_2=$ ); 5.45–6.15 (m, 1,  $-CH=$ ).

$CH_2=C-CH-CH(CH_2-CH=CH_2)-(CH_2)_3-CH_3$  (III). Ce composé a été obtenu à l'état pur par chromatographie préparative en phase gazeuse.  $n_D^{20}$  1.4589. IR ( $cm^{-1}$ ): 3080, 1640, 990, 910 ( $CH=CH_2$ ); 1956, 840 ( $CH=C=CH_2$ ). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.78–1.08 (m, 3,  $CH_3$ ); 1.10–1.60 (m, 6,  $(CH_2)_3$ ); 1.90–2.40 (m, 3,  $CH_2-C=$ ,  $CH$ ); 4.46–5.25 (m, 5,  $=CH_2$ ,  $CH=C=CH_2$ ); 5.45–6.15 (m, 1,  $CH=$ ).

(b)  $R' = OH$

$CH_2=C(CH_2-CH=CH_2)-CH=CH-CH_2OH$  (I). Eb. (11 mmHg) 94°;  $n_D^{20}$  1.4998;  $d_4^{20}$  0.909. IR ( $cm^{-1}$ ): 3350 (OH); 3080, 1640, 990, 910 ( $CH=CH_2$ ); 1610, 895 ( $CH_2=$ ); 965 ( $CH=CH$  trans). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 2.90 (d, 2,  $CH_2-C=$ ); 4.07 (d, 2,  $CH_2O$ ); 4.82–5.28 (m, 5, OH,  $CH_2=$ ,  $CH_2=C$ ); 5.48–6.45 (m, 3,  $CH=CH$ ,  $CH=$ ).

$D_2C=C(CH_2-CH=CH_2)-CH=CH-CH_2OH$  (I, deutéré). Eb. (11 mmHg) 95°;  $n_D^{20}$  1.4997. IR ( $cm^{-1}$ ): 3350 (OH), 3080, 1640, 990, 910 ( $CH=CH_2$ ), 965 ( $CH=CH$  trans). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 2.87 (d, 2,  $CH_2-C=$ ); 3.80–4.37 (m, 2,  $CH_2O$ ); 4.67–5.35 (m, 3, OH,  $CH_2=$ ); 5.42–6.52 (m, 3,  $CH=CH$ ,  $CH=$ ).

$HC\equiv C-CH_2-CH(CH_2-CH=CH_2)-CH_2OH$  (II). Eb. (20 mmHg) 98°;  $n_D^{20}$  1.4682;  $d_4^{20}$  0.912. IR ( $cm^{-1}$ ): 3350 (OH), 3300, 2120 ( $C\equiv CH$ ), 3080, 1640, 990, 910 ( $CH_2=CH$ ). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 1.50–2.47 (m, 6,  $CH_2-C=$ ,  $CH$ ,  $CH_2-C\equiv CH$ ); 3.50–3.77 (m, 2,  $CH_2O$ ); 4.30 (s, 1, OH); 4.87–5.35 (m, 2,  $CH_2=$ ); 5.47–6.20 (m, 1,  $CH=$ ).

$DC\equiv C-CHD-CH(CH_2-CH=CH_2)-CH_2OH$  (II, deutéré). Eb. (16 mmHg), 89°;  $n_D^{20}$  1.4719; IR ( $cm^{-1}$ ): 3350 (OH), 3080, 1640, 990, 910 ( $CH_2=CH$ ), 2595 ( $DC\equiv C$ ). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 1.57–2.47 (m, 4, CHD,  $CH$ ,  $CH_2-C=$ ); 3.50–3.77 (m, 2,  $CH_2O$ ); 4.25 (s, 1, OH); 4.90–5.35 (m, 2,  $CH_2-C=$ ); 5.48–6.25 (m, 1,  $CH=$ ).

$H_2C=C-CH-CH(CH_2-CH=CH_2)-CH_2OH$  (III). Eb. (20 mmHg) 102°;  $n_D^{20}$  1.4930;  $d_4^{20}$  0.916. IR ( $cm^{-1}$ ): 3350 (OH); 3080, 1640, 990, 910 ( $CH=CH_2$ ); 1950, 840 ( $CH_2=C=CH$ ). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 2.08–2.55 (m, 3,  $CH$ ,  $CH_2-C=$ ); 3.40–3.75 (m, 2,  $CH_2O$ ); 4.40 (s, 1, OH); 4.62–5.35 (m, 5,  $CH_2=$ ,  $CH_2=C=CH$ ); 5.45–6.22 (m, 1,  $CH=$ ).

$D_2C=C-CH-CH(CH_2-CH=CH_2)-CH_2OH$  (III, deutéré). Eb. (16 mmHg) 94°;  $n_D^{20}$  1.4912. IR ( $cm^{-1}$ ): 3350 (OH), 3080, 1640, 990, 910 ( $CH_2=CH$ ), 1935, 810 ( $CD_2=C=CH$ ). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 2.08–2.55 (m, 3,  $CH$ ,  $CH_2-C=$ ); 3.45–3.75 (m, 2,  $CH_2O$ ); 4.40 (s, 1, OH); 4.85–5.37 (m, 3,  $CH_2=$ ,  $CD_2=C=CH$ ); 5.47–6.25 (m, 1,  $CH=$ ).



$H_3C-C(CH_2-CH=CH_2)_2-CH=CH-CH_2OH$  (IV). Eb. (11 mmHg) 115°;  $n_D^{20}$  1.4800;  $d_4^{20}$  0.881. IR ( $cm^{-1}$ ): 3350 (OH), 3080, 1640, 990, 910 ( $CH_2=CH$ ), 965 ( $CH=CH$  *trans*). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.92 (s, 3,  $CH_3$ ); 2.06 (d, 4,  $CH_2-C=$ ); 3.87–4.20 (m, 3,  $CH_2OH$ ); 4.77–5.30 (m, 4,  $CH_2=$ ); 5.44–6.20 (m, 4,  $=CH$ ,  $CH=CH$ ).

$D_3C-C(CH_2-CH=CH_2)_2-CH=CH-CH_2OH$  (IV, *deutééré*). Eb. (12 mmHg) 116°;  $n_D^{20}$  1.4802. IR ( $cm^{-1}$ ): 3350 (OH), 3080, 1640, 990, 910 ( $CH_2=CH$ ), 965 ( $CH=CH$  *trans*). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 2.00 (d, 4,  $CH_2-C=$ ); 3.85–4.12 (m, 2,  $CH_2O$ ); 4.70–6.15 (m, 9,  $CH_2=CH$ ,  $CH=CH$ , OH).

(c)  $R' = O-(CH_2)_3-CH_3$

$CH_2=C(CH_2-CH=CH_2)-CH=CH-CH_2-O-(CH_2)_3-CH_3$  (I). Eb. (10 mmHg) 107°;  $n_D^{20}$  1.4760;  $d_4^{20}$  0.875. IR ( $cm^{-1}$ ): 3080, 1640, 990, 910 ( $CH_2=CH$ ); 965 ( $CH=CH$  *trans*); 1610, 895 ( $CH_2=$ ); 1100 (C–O–C). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.67–1.85 (m, 7,  $CH_3-(CH_2)_2$ ); 2.70–3.12 (m, 2,  $CH_2-C=$ ); 3.17–3.57 (m, 2, O– $CH_2-CH_2$ ); 3.82–4.20 (m, 2, O– $CH_2-C=$ ); 4.70–6.35 (m, 7,  $CH_2=$ ,  $CH_2=CH$ ,  $CH=CH$ ).

$HC\equiv C-CH_2-CH(CH_2-CH=CH_2)-CH_2-O-(CH_2)_3-CH_3$  (II). Eb. (10 mmHg) 88°;  $n_D^{20}$  1.4520;  $d_4^{20}$  0.842. IR ( $cm^{-1}$ ): 3080, 1640, 990, 910 ( $CH_2=CH$ ); 3300, 2120 ( $HC\equiv C$ ); 1100 (C–O–C). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.65–1.68 (m, 7,  $CH_3-(CH_2)_2$ ); 1.70–2.52 (m, 6,  $HC\equiv C-CH_2$ ,  $CH-CH_2-C=$ ); 3.15–3.58 (m, 4,  $CH_2O$ ); 4.70–6.15 (m, 3,  $CH_2=CH$ ).

$CH_2=C-CH-CH(CH_2-CH=CH_2)-CH_2-O-(CH_2)_3-CH_3$  (III). Eb. (10 mmHg) 95°. IR ( $cm^{-1}$ ): 3080, 1640, 990, 910 ( $CH_2=CH$ ); 1955, 840 ( $CH_2=C=CH$ ); 1100 (C–O–C). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.65–1.68 (m, 7,  $CH_3-(CH_2)_2$ ); 1.92–2.52 (m, 3,  $CH-CH_2-C=$ ); 3.15–3.58 (m, 4,  $CH_2O$ ); 4.50–5.25 (m, 5,  $CH_2=$ ,  $CH_2=C=CH$ ); 5.27–6.15 (m, 1,  $CH=$ ).

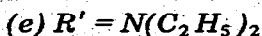
(d)  $R' = NH-C_2H_5$

$CH_2=C(CH_2-CH=CH_2)-CH=CH-CH_2-NH-C_2H_5$  (I). Eb. (20 mmHg) 100°;  $n_D^{20}$  1.4875;  $d_4^{20}$  0.837. IR ( $cm^{-1}$ ): 3250 (large) (NH); 3080, 1640, 990, 910 ( $CH_2=CH$ ); 965 ( $CH=CH$  *trans*); 1610, 895 ( $CH_2=$ ). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 1.03 (t, 3,  $CH_3$ ); 1.11 (s, 1, NH); 2.58 (q, 2,  $CH_2-N$ ); 2.75–3.32 (m, 4,  $CH_2-C=$ , N– $CH_2-C=$ ); 4.83–5.20 (m, 4,  $CH_2=$ ); 5.46–6.33 (m, 3,  $CH=CH$ ,  $=CH$ ).

$HC\equiv C-CH_2-CH(CH_2-CH=CH_2)-CH_2-NH-C_2H_5$  (II). Eb. (26 mmHg) 88°. IR ( $cm^{-1}$ ): 3300 (fine), 2120 (C $\equiv$ CH), 3250 (large), (NH); 3080, 1640, 990, 910 ( $CH_2=CH$ ). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 1.03 (t, 3,  $CH_3$ ); 1.22 (s, 1, NH); 1.50–3.18 (m, 10,  $CH_2-N$ ,  $CH-CH_2-C=$ ,  $HC\equiv C-CH_2$ ); 4.43–6.12 (m, 3,  $CH_2=CH$ ).

$CH_2=C=CH-CH(CH_2-CH=CH_2)-CH_2-NH-C_2H_5$  (III). Eb. (26 mmHg) 96°. IR ( $cm^{-1}$ ): 3250 (large) (NH); 3080, 1640, 990, 910 ( $CH=CH_2$ ); 1955, 840 ( $CH_2=C=CH$ ). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 1.03 (t, 3,  $CH_3$ ); 1.20 (s, 1, NH); 1.50–3.20 (m, 7,  $CH_2-N$ ,  $CH-CH_2-C=$ ); 4.50–6.20 (m, 6,  $CH_2=CH$ ,  $CH_2=C=CH$ ).

$CH_3-C(CH_2-CH=CH_2)_2-CH=CH-CH_2-NH-C_2H_5$  (IV). Eb. (20 mmHg) 147°;  $n_D^{20}$  1.4730;  $d_4^{20}$  0.847. IR ( $cm^{-1}$ ): 3250 (large) (NH); 3080, 1640, 990, 910 ( $CH_2=CH$ ); 965 ( $CH=CH$  *trans*). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.92 (s, 3,  $CH_3-C$ ); 1.03 (t, 3,  $CH_3-CH_2$ ); 1.83 (s, 1, NH); 2.03 (d, 4,  $CH_2-C=$ ); 2.57 (q, 2,  $CH_2-N$ ); 3.05–3.22 (m, 2, N– $CH_2-C=$ ); 4.75–5.15 (m, 4,  $CH_2=$ ); 5.32–6.07 (m, 4,  $CH=$ ,  $CH=CH$ ).



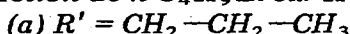
$CH_2=C(CH_2-CH=CH_2)-CH=CH-CH_2-N(C_2H_5)_2$  (I). Eb. (12 mmHg)  $100^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1.4793;  $d_4^{20}$  0.831. IR ( $cm^{-1}$ ): 3080, 1640, 990, 910 ( $CH_2=CH$ ); 965 ( $CH=CH$  trans). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.97 (t, 6,  $CH_3$ ); 2.35 (q, 4,  $CH_2-N$ ); 2.90–3.10 (m, 4,  $N-CH_2-C\equiv$ ,  $CH_2-C\equiv$ ); 4.85–6.32 (m, 7,  $CH_2=$ ,  $CH_2=CH$ ,  $CH=CH$ ).

$HC\equiv C-CH_2-CH(CH_2-CH=CH_2)-CH_2-N(C_2H_5)_2$  (II). Eb. (20 mmHg)  $96^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1.4570;  $d_4^{20}$  0.828. IR ( $cm^{-1}$ ): 3300, 2120 ( $C\equiv CH$ ); 3080, 1640, 990, 910 ( $CH_2=CH$ ). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.97 (t, 6,  $CH_3$ ); 1.55–2.77 (m, 12,  $CH$  et  $CH_2$ ); 4.80–6.08 (m, 3,  $CH_2=CH$ ).

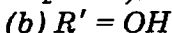
$CH_2=C=CH-CH(CH_2-CH=CH_2)-CH_2-N(C_2H_5)_2$  (III). Eb. (15 mmHg)  $98^\circ$ . IR ( $cm^{-1}$ ): 3080, 1640, 990, 910 ( $CH_2=CH$ ); 1955, 840 ( $CH_2=C=CH$ ). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.97 (t, 6,  $CH_3$ ); 1.60–3.20 (m, 9,  $CH$  et  $CH_2$ ); 4.52–6.17 (m, 6,  $CH_2=CH$ ,  $CH_2=C=CH$ ).

$CH_3C(CH_2-CH=CH_2)_2-CH=CH-CH_2-N(C_2H_5)_2$  (IV). Eb. (17 mmHg)  $140^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1.4670;  $d_4^{20}$  0.829. IR ( $cm^{-1}$ ): 3080, 1640, 990, 910 ( $CH_2=CH$ ); 965 ( $CH=CH$  trans). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.85–1.08 (m, 9,  $CH_3$ ); 2.07 (d, 4,  $CH_2-C\equiv$ ); 2.37 (q, 4,  $CH_2-N$ ); 2.97–3.12 (m, 2,  $N-CH_2-C\equiv$ ); 4.80–6.10 (m, 8,  $CH_2=CH$ ,  $CH=CH$ ).

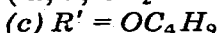
(2) Action de  $n-C_4H_9Li$  sur  $HC\equiv C-CH=CH-CH_2-R'$



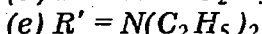
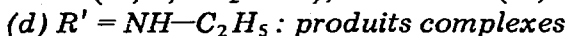
$HC\equiv C-CH_2-CH(C_4H_9)-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$  (II). Eb. (19 mmHg)  $85^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1.4357;  $d_4^{20}$  0.784. IR ( $cm^{-1}$ ): 3320, 2120 ( $C\equiv CH$ ). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.79 (t, 6,  $CH_3$ ); 1.00–1.70 (m, 12,  $CH_2$ ); 1.80 (t, 1,  $\equiv CH$ ); 1.90–2.50 (m, 3,  $CH$ ,  $CH_2-C\equiv$ ).



$HC\equiv C-CH_2-CH(C_4H_9)-CH_2OH$  (II). Eb. (11 mmHg)  $100^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1.4548;  $d_4^{20}$  0.883. IR ( $cm^{-1}$ ): 3350 (OH); 3300, 2120 ( $C\equiv CH$ ). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.90 (t, 3,  $CH_3$ ); 1.07–1.85 (m, 7,  $CH_2$ ,  $CH$ ); 1.87–2.07 (m, 1,  $HC\equiv$ ); 2.12–2.45 (m, 2,  $CH_2-C\equiv$ ); 3.38–3.65 (m, 3,  $CH_2O$ ); 4.37 (s, 1, OH).

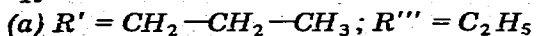


$HC\equiv C-CH_2-CH(C_4H_9)-CH_2-O-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$  (II). Eb. (11 mmHg)  $98^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1.4395;  $d_4^{20}$  0.826. IR ( $cm^{-1}$ ): 3300, 2120 ( $C\equiv CH$ ); 1100 ( $C-O-C$ ). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.65–1.70 (m, 17,  $CH_3$ ,  $CH_2$ ,  $CH$ ); 1.70–1.95 (m, 1,  $HC\equiv$ ); 2.05–2.40 (m, 2,  $CH_2-C\equiv$ ); 3.15–3.62 (m, 4,  $CH_2O$ ).



$HC\equiv C-CH_2-CH(C_4H_9)-CH_2-N(C_2H_5)_2$  (II). Eb. (18 mmHg)  $107^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1.4461;  $d_4^{20}$  0.812. IR ( $cm^{-1}$ ): 3300, 2120 ( $HC\equiv C$ ). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.77–1.15 (m, 9,  $CH_3$ ); 1.17–1.62 (m, 7,  $CH_2$ ,  $CH$ ); 1.67–1.92 (m, 1,  $HC\equiv C$ ); 2.15–2.77 (m, 8,  $CH_2-C\equiv$ ,  $CH_2-N$ ).

(3) Action d'organométalliques  $R'''-CH=CH-CH_2-M$  sur  $HC\equiv C-CH=CH-CH_2-R'$



$CH_2=C[CH(C_2H_5)-CH=CH_2]-CH=CH-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$  (I'). Mélange *cis/trans*  $\approx 50/50$ . Eb. (17 mmHg)  $99^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1.4652;  $d_4^{20}$  0.801. IR ( $cm^{-1}$ ):

3084, 1637, 990, 910 (CH=CH<sub>2</sub>); 962 (CH=CH *trans*); 886 (=CH<sub>2</sub>). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 0.75–1.17 (m, 6, CH<sub>3</sub>); 1.17–1.90 (m, 6, CH<sub>2</sub>); 1.90–2.35 (m, 2, CH<sub>2</sub>–C=); 2.60–3.05 (m, 1, CH); 4.80–5.20 (m, 4, =CH<sub>2</sub>); 5.45–6.20 (m, 3, CH=CH, CH=).

CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>2</sub>–CH=CH–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)–CH=CH–CH<sub>2</sub>–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub> (I''). Eb. (15 mmHg) 103–104°. Mélange *cis/trans* 50/50 au niveau de –CH=CH–C=CH<sub>2</sub>, le groupement CH<sub>2</sub>–CH=CH–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> présentant la structure *trans*.

Ces deux isomères ont été séparés par chromatographie préparative en phase gazeuse.

Isomère *cis*: IR (cm<sup>-1</sup>): 1633 (large) (CH=CH *cis*, CH<sub>2</sub>=); 896 (CH<sub>2</sub>=); 967 (–CH=CH–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> *trans*). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 0.70–1.12 (m, 6, CH<sub>3</sub>); 1.12–1.70 (m, 4, CH<sub>2</sub>); 1.75–2.45 (m, 4, CH<sub>2</sub>–C=); 2.45–2.85 (m, 2, CH<sub>2</sub>(C=)<sub>2</sub>); 4.50–5.00 (m, 2, CH<sub>2</sub>=); 5.05–5.90 (m, 4, CH=CH).

Isomère *trans*: IR (cm<sup>-1</sup>): 1638, 962 (CH=CH *trans*); 1605, 884 (CH<sub>2</sub>=). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 0.80–1.15 (m, 6, CH<sub>3</sub>); 1.15–1.65 (m, 4, CH<sub>2</sub>); 1.70–2.30 (m, 4, CH<sub>2</sub>–C=); 2.72–2.97 (m, 2, =C–CH<sub>2</sub>–C=); 4.72–4.90 (m, 2, =CH<sub>2</sub>); 5.25–6.20 (m, 4, CH=CH).

HC≡C–CH<sub>2</sub>–CH[CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)–CH=CH<sub>2</sub>]–CH<sub>2</sub>–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub> (II'). Eb. (20 mmHg) 98°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4496; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0.801. IR (cm<sup>-1</sup>): 3080, 1638, 996, 912 (CH=CH<sub>2</sub>); 3318, 2120 (C≡CH). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 0.70–1.10 (m, 6, CH<sub>3</sub>); 1.10–1.74 (m, 8, CH<sub>2</sub>); 1.80 (t, 1, ≡CH); 1.85–2.40 (m, 4, CH, CH<sub>2</sub>–C≡); 4.76–5.20 (m, 2, =CH<sub>2</sub>); 5.25–6.00 (m, 1, CH=).

HC≡C–CH<sub>2</sub>–CH(CH<sub>2</sub>–CH=CH–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)–CH<sub>2</sub>–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub> (II''). Obtenu pur par chromatographie préparative en phase gazeuse. IR (cm<sup>-1</sup>): 3318, 2118 (C≡CH). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 0.80–1.17 (m, 6, CH<sub>3</sub>); 1.17–1.70 (m, 6, CH<sub>2</sub>); 1.80 (t, 1, ≡CH); 1.90–2.50 (m, 7, CH, CH<sub>2</sub>–C=, CH<sub>2</sub>–C≡); 5.00–5.71 (m, 2, CH=CH).

CH<sub>2</sub>=C–CH–CH[CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)–CH=CH<sub>2</sub>]–CH<sub>2</sub>–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub> (III'). Obtenu pur par chromatographie préparative en phase gazeuse: n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4631. IR (cm<sup>-1</sup>): 3080, 1637, 995, 915 (CH=CH<sub>2</sub>); 1954, 848 (CH<sub>2</sub>=C=CH). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ ppm) 0.78–1.05 (m, 6, CH<sub>3</sub>); 1.05–1.60 (m, 8, CH<sub>2</sub>); 1.60–2.35 (m, 2, CH); 4.53–5.20 (m, 5, CH<sub>2</sub>=C=CH, =CH<sub>2</sub>); 5.25–6.00 (m, 1, CH=).

(b) R' = OH; R'' = CH<sub>3</sub>

CH<sub>2</sub>=C[CH(CH<sub>3</sub>)–CH=CH<sub>2</sub>]–CH=CH–CH<sub>2</sub>OH (I'). Eb. (15 mmHg) 105°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4977; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0.914. IR (cm<sup>-1</sup>): 3350 (OH); 3080, 1640, 990, 910 (CH=CH<sub>2</sub>); 1610, 895, (CH<sub>2</sub>=); 965 (CH=CH *trans*). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 1.12 (d, 3, CH<sub>3</sub>); 2.75–3.32 (m, 1, CH); 3.82–4.27 (m, 2, CH<sub>2</sub>O); 4.62–5.22 (m, 5, OH, CH<sub>2</sub>=); 5.47–6.43 (m, 3, CH=CH, CH=).

HC≡C–CH<sub>2</sub>–CH[CH(CH<sub>3</sub>)–CH=CH<sub>2</sub>]–CH<sub>2</sub>OH (II'). Eb. (15 mmHg) 92°. n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4740; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0.904. IR (cm<sup>-1</sup>): 3350 (OH), 3300, 2120 (C≡CH), 3080, 1640, 990, 910 (CH=CH<sub>2</sub>). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 1.00 (d, 3, CH<sub>3</sub>); 1.45–1.80 (m, 1, CH); 1.85–2.00 (m, 1, HC≡); 2.10–2.55 (m, 3, CH<sub>2</sub>–C≡, CH–C=); 3.25–3.77 (m, 2, CH<sub>2</sub>O); 3.92–4.32 (m, 1, OH); 4.68–6.05 (m, 3, CH=CH<sub>2</sub>).

HC≡C–CH<sub>2</sub>–CH(CH<sub>2</sub>–CH=CH–CH<sub>3</sub>)–CH<sub>2</sub>OH (II''). Eb. (15 mmHg) 94°. IR (cm<sup>-1</sup>): 3350 (OH); 3300, 2120 (C≡CH); 965 (CH=CH *trans*) RMN (CCl<sub>4</sub>, δ ppm): 1.58 (d, 3, CH<sub>3</sub>); 1.72–2.00 (m, 1, HC≡); 2.00–2.45 (m, 5, CH<sub>2</sub>–C≡, CH<sub>2</sub>–C=, CH); 3.25–3.65 (m, 2, CH<sub>2</sub>O); 3.67–4.02 (m, 1, OH); 5.08–5.72 (m, 2, CH=CH).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2]-\text{CH}_2\text{OH}$  (III'). Eb. (15 mmHg)  $96^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1.4920;  $d_4^{20}$  0.928. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350 (OH); 3080, 1640, 990, 910 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 1955, 845 ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 1.05 (d, 3,  $\text{CH}_3$ ); 1.97–2.72 (m, 2, CH); 3.27–3.75 (m, 2,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 4.30 (s, 1, OH); 4.50–6.25 (m, 6,  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ).

(4) Action d'organométalliques allyliques simples sur  $\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}'$

(a)  $\text{R}' = \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$  (III). Eb. (32 mmHg)  $101^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1.4618;  $d_4^{20}$  0.787. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3080, 1640, 990, 910 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 1963, 867 ( $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.89 (t, 3,  $\text{CH}_3$ ); 1.10–1.50 (m, 6,  $\text{CH}_2$ ); 1.50–1.75 (m, 3,  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$ ); 1.90–2.30 (m, 3,  $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$ ); 4.75–5.25 (m, 4,  $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ,  $=\text{CH}_2$ ); 5.40–6.20 (m, 1,  $\text{CH}=\text{}$ ).

(b)  $\text{R}' = \text{OH}$

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2\text{OH}$  (III). Eb. (17 mmHg)  $102^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1.4867;  $d_4^{20}$  0.913. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350 (OH); 1960, 870 ( $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ); 3080, 1640, 990, 910 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 1.55 (d, 3,  $\text{CH}_3$ ); 1.85–2.55 (m, 3, CH,  $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$ ); 3.17–3.70 (m, 2,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 4.47 (s, 1, OH); 4.77–6.20 (m, 5,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ,  $\text{CH}=\text{CH}$ ).

(c)  $\text{R}' = \text{OC}_4\text{H}_9$

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$  (III). Eb. (11 mmHg)  $105^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1.4620;  $d_4^{20}$  0.855. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3080, 1640, 990, 910 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 1960, 870 ( $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ); 1100 (C–O–C). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.72–1.12 (m, 3,  $\text{CH}_3$ ); 1.15–1.82 (m, 7,  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$ ,  $(\text{CH}_2)_2$ ); 1.92–2.48 (m, 3,  $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$ , CH); 3.12–3.45 (m, 4,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 4.65–5.25 (m, 4,  $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{}$ ); 5.30–6.12 (m, 1,  $\text{CH}=\text{}$ ).

(d)  $\text{R}' = \text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$  (III). Eb. (15 mmHg)  $96^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1.4750;  $d_4^{20}$  0.834. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3300 (NH); 3080, 1640, 990, 910 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 1960, 870 ( $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.98 (t, 3,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2$ ); 1.02 (s, 1, NH); 1.48–1.75 (m, 3,  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$ ); 1.92–2.80 (m, 7,  $\text{CH}_2-\text{N}$ ,  $\text{CH}_2$ , CH); 4.72–6.10 (m, 5,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ,  $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ).

(e)  $\text{R}' = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Mélange complexe.

(5) Action de  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  sur  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}'$

(a)  $\text{R}' = \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Pas de réaction.

(b)  $\text{R}' = \text{OH}$

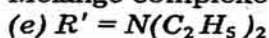
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)-\text{CH}_2\text{OH}$  (III). Eb. (10 mmHg)  $105^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1.4685;  $d_4^{20}$  0.882. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350 (OH); 1960, 870 ( $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.65–1.47 (m, 9,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ); 1.57 (d, 3,  $(\text{CH}_3-\text{C}=\text{})$ ); 1.80–2.35 (m, 1, CH); 3.20–3.58 (m, 2,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 4.15 (s, 1, OH); 4.70–5.15 (m, 2,  $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ).

(c)  $\text{R}' = \text{OC}_4\text{H}_9$

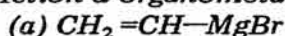
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$  (III). Eb. (11 mmHg)  $116^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1.4530;  $d_4^{20}$  0.842, IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1960, 870 ( $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ); 1100 (C–O–C). RMN ( $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.68–1.12 (m, 6,  $\text{CH}_3$ ); 1.15–1.82 (m, 13,  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$ ,  $\text{CH}_2$ ); 1.90–2.40 (m, 1, CH); 3.12–3.45 (m, 4,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 4.70–5.15 (m, 2,  $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ ).



Mélange complexe

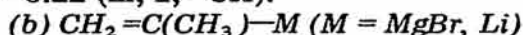


$H_3C-CH=C-CH-CH(C_4H_9)-CH_2-N(C_2H_5)_2$  (III). Eb. (15 mmHg) 118°  
 $n_D^{20}$  1.4600;  $d_4^{20}$  0.820. IR ( $cm^{-1}$ ): 1960, 870 (CH=C=CH). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 0.72–1.12 (m, 9,  $CH_3$ ); 1.12–1.48 (m, 6,  $(CH_2)_3$ ); 1.61 (d, 3,  $CH_3-C=$ ); 2.05–2.71 (m, 7, CH,  $CH_2-N$ ); 4.70–5.18 (m, 2, CH=C=CH).

(6) Action d'organométalliques vinyliques sur  $HC\equiv C-CH=CH-CH_2OH$ 

$HC\equiv C-CH_2-CH(CH=CH_2)-CH_2OH$  (II). Eb. (12 mmHg) 69°;  $n_D^{20}$  1.4661. IR ( $cm^{-1}$ ): 3350 (OH); 3300, 2120 ( $C\equiv CH$ ); 3080, 1640, 990, 910 ( $CH_2=C=CH$ ). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 2.05–2.18 (m, 1,  $HC\equiv$ ); 2.20–2.68 (m, 3,  $CH_2-C\equiv$ , CH); 3.42–3.85 (m, 2,  $CH_2O$ ); 3.95–4.45 (m, 1, OH); 4.97–5.42 (m, 2,  $CH_2=$ ); 5.55–6.17 (m, 1, =CH).

$H_2C=C=CH-CH(CH=CH_2)-CH_2OH$  (III). Eb. (12 mmHg) 72°;  $n_D^{20}$  1.4928. IR ( $cm^{-1}$ ): 3350 (OH); 1955, 840 ( $CH_2=C=CH$ ); 3080, 1640, 990, 910 ( $CH=CH_2$ ). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 2.65–3.25 (m, 1, CH); 3.52 (d, 2,  $CH_2O$ ); 4.45 (s, 1, OH); 4.60–4.95 (m, 2,  $CH_2=C=$ ); 4.95–5.42 (m, 3,  $CH_2=$ ,  $C=C=CH$ ); 5.50–6.22 (m, 1, =CH).



$HC\equiv C-CH_2-CH[C(CH_3)=CH_2]-CH_2OH$  (II). Eb. (16 mmHg) 76°;  $n_D^{20}$  1.4713. IR ( $cm^{-1}$ ): 3350 (OH), 3300, 2120 ( $C\equiv CH$ ), 3080, 1650, 895 ( $CH_2=C$ ). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 1.72 (s, 3,  $CH_3$ ); 1.85–2.05 (m, 1,  $HC\equiv$ ); 2.22–2.82 (m, 3, CH,  $CH_2-C\equiv$ ); 3.48–3.85 (m, 3,  $CH_2OH$ ); 4.65–5.02 (m, 2,  $CH_2=$ ).

$CH_2=C=CH-CH[C(CH_3)=CH_2]-CH_2OH$  (III). Eb. (16 mmHg) 83°;  $n_D^{20}$  1.4988. IR ( $cm^{-1}$ ): 3350 (OH); 3080, 1650, 895 ( $CH_2=C$ ); 1955, 840 ( $CH_2=C=CH$ ). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$  ppm): 1.72 (s, 3,  $CH_3$ ); 2.55–3.15 (m, 1, CH); 3.05–3.45 (m, 1, OH); 3.60 (d, 2,  $CH_2O$ ); 4.65–5.35 (m, 5,  $CH_2=$ ,  $CH_2=C=CH$ ).

## Bibliographie

- J.J. Eisch et coll., J. Amer. Chem. Soc., 87 (1965) 4194; J. Organometal. Chem., 20 (1969) P27.
- H. Felkin et coll., Tetrahedron Lett., (1966) 875; (1970) 4587; (1972) 2285.
- H. Felkin, G. Swierczewski et A. Tambuté, Tetrahedron Lett., (1969) 707.
- H.G. Richey et F.W. Von Rein, J. Organometal. Chem., 20 (1969) P32; Tetrahedron Lett., (1971) 2183, 3777, 3781 et 3785.
- A.H. Veecking, J.V.D. Schaaf, F. Bickelhaupt et G.W. Klumpp, Chem. Commun., (1971) 722.
- J.K. Crandall et A.C. Clark, Tetrahedron Lett., (1969) 325; J. Org. Chem., 37 (1972) 4236.
- C. Nivert, B. Mauzé et L. Miginiac, J. Organometal. Chem., 44 (1972) 69.
- G. Courtois et L. Miginiac, J. Organometal. Chem., 52 (1973) 241.
- G. Courtois, B. Mauzé et L. Miginiac, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 274 (1972) 658.
- H. Lehmköhl et D. Reinher, J. Organometal. Chem., 25 (1970) C47; 34 (1972) 1; 57 (1973) 29; 60 (1973) 1.
- J.J. Eisch et A.M. Jacobs, J. Org. Chem., 28 (1963) 2145.
- D. Seyferth et M.A. Weiner, Organic Syntheses, J. Wiley, London, 1961, 41, 30.
- F. Bernadou, B. Mauzé et L. Miginiac, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 276 (1973) 1645.
- M. Gaudemar, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 273 (1971) 1669.
- F. Bohlmann, R. Enkelmann et W. Plettner, Ber., 97 (1964) 2118.
- M. Santelli et M. Bertrand, Bull. Soc. Chim., (1973) 2331, 2335.
- G. Daviaud et Ph. Miginiac, Tetrahedron Lett., (1973) 3345.
- M.S. Kharasch et O. Reinmuth, The Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, Constable, London, 1964.
- H. Gilman, F.W. Moore et O. Baine, J. Amer. Chem. Soc., 63 (1941) 2479.
- H. Normant, Bull. Soc. Chim., (1957) 728.
- D.B. Denney et W.R. Davis, J. Organometal. Chem., 24 (1970) 537.

- 22 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim.*, (1962) 974.
- 23 W.G. Young, J.F. Lane, A. Loshokoff et S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59 (1937) 2441.
- 24 Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim.*, (1968) 4156.
- 25 M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, (1956) [13], 1, 161.
- 26 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971, p. 124.
- 27 L.J. Haynes, I. Hellbron, E.R.H. Jones et F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.*, (1947) 1584.
- 28 H.B. Herbest, E.R.H. Jones et I.M.S. Walls, *J. Chem. Soc.*, (1950) 3646.
- 29 H. Gilman, E.A. Zoellner et W.M. Selby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54 (1932) 1957.