

Journal of Organometallic Chemistry, 214 (1981) 15–22
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

REACTIVITE DES ORGANOMETALLIQUES VIS A VIS DES ENYNES CONJUGUES α,α' -BIFONCTIONNELS

I. ENYNES A GROUPEMENT AMINE EN α DE LA TRIPLE LIAISON: SYNTHESE D'ALLENES α,β' -BIFONCTIONNELS PAR ACTION D'ORGANOLITHIENS ET D'ORGANOMAGNESIENS

DANIELLE MESNARD, JEAN-PAUL CHARPENTIER et LÉONE MIGINIAC *

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

(Reçu le 24 novembre 1980)

Summary

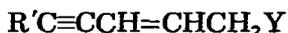
Allylic or saturated organolithium and organomagnesium compounds are shown to readily undergo addition reactions with α,α' -difunctional conjugated enynes: $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2$). 1,4-Addition is observed in all cases which unequivocally leads to α,β' -difunctional allenes.

Résumé

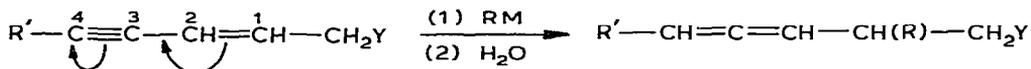
Les organolithiens et organomagnésiens, allyliques ou saturés, s'additionnent aisément aux énynes conjugués α,α' -bifonctionnels: $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2$), par un processus d'addition 1,4 et conduit de manière univoque à des allènes α,β' -bifonctionnels.

Introduction

Nos précédents travaux [1–5] ont montré que les lithiens et magnésiens agissaient facilement, dans des conditions expérimentales usuelles, sur les énynes conjugués du type:



($\text{R}' = \text{alkyle}; \text{Y} = \text{alkyle}, \text{OH}, \text{OR}'', \text{NHR}'', \text{N}(\text{R}'')_2$) pour conduire de manière univoque au produit résultant de l'addition 1,4 sur le système conjugué, selon la polarisation suivante [6,7].

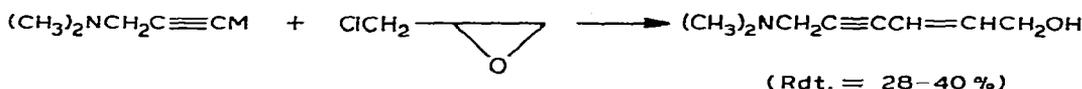
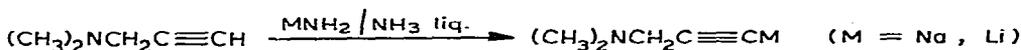


Par contre les zinciques ne donnent pas lieu à cette réaction d'addition [1-5].

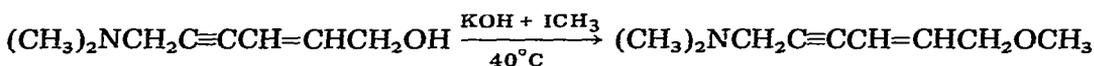
Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'examiner le comportement de ces mêmes organométalliques vis à vis d'énynes conjugués α, α' -bifonctionnels du type: $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Y}$ (I: $\text{Y} = \text{OH}, \text{OCH}_3; \text{N}(\text{CH}_3)_2$).

Préparation des énynes conjugués

La méthode la plus commode pour préparer les énynes I est la suivante [8]:



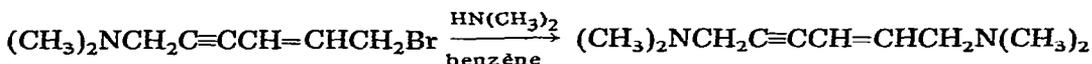
L'alcool ainsi préparé est ensuite transformé en éther-oxyde selon réf. 9a ou en bromure, puis amine selon réf. 1, 10, 11:



(Rdt. 80%)



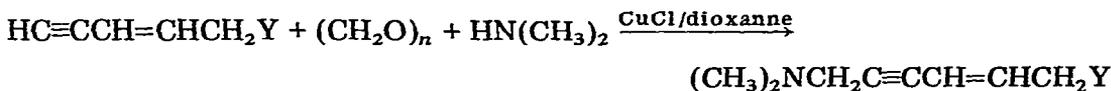
(Rdt. 70%)



(Rdt. 60%)

A noter que cette méthode conduit à un mélange d'isomères *Z* et *E* pour chacun de ces énynes bifonctionnels [8].

Une autre méthode, plus longue, consiste à préparer les énynes conjugués α -fonctionnels: $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$, selon réf. 9b, 10, Rdt. 35%; $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3$, selon réf. 9a Rdt. 83%; $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, selon réf. 1, 10, 11, Rdt. 55%; puis on leur applique la réaction de Mannich selon réf. 12:



(Rdt. 20-60%)

A signaler que cette méthode conduit en pratique aux énynes bifonctionnels à structure uniquement *E*.

Action des organométalliques

Les premiers essais ont été réalisés avec un fort excès d'organométallique (5/1) afin de tenir compte de la complexation (ou métallation) éventuelle des

TABLEAU I

SYNTHÈSE D'ALLÈNES α,β -BIFONCTIONNELS $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}(\text{R})\text{CH}_2\text{Y}$ (A) À PARTIR DES ÉNYNES CONJUGUÉS I

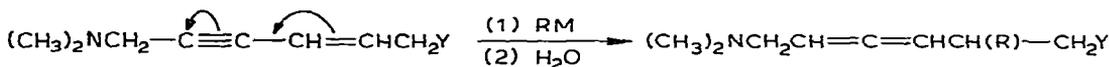
RM	Conditions expérimentales	Y = OH		Y = OCH ₃		Y = N(CH ₃) ₂	
		A (%)	I (%)	A (%)	I (%)	A (%)	I (%)
CH ₂ =CHCH ₂ Li	THF, 15 h, 20°C	25 ^{a,b}	0	45	0	25 ^a	0
C ₄ H ₉ Li	Pentane, 24 h, 20°C	30	0	47	0	20 ^a	0
	Ether, 24 h, 20°C	—	—	17	35	—	—
CH ₃ CH=CHCH ₂ Li	THF, 15 h, 20°C	45 ^b	0	70	0	—	—
CH ₂ =CHCH ₂ MgBr	Ether, 24 h, 20°C	50 ^b	0	64	0	45	0
	THF, 24 h, 20°C	—	—	0	75	—	—
C ₄ H ₉ MgBr	Ether, 24 h, 35°C	—	—	0	70	—	—
	Benzène, 4 h, 80°C	15 ^a	0	18	0	15 ^a	35
CH ₃ CH=CHCH ₂ MgBr	Ether, 24 h, 20°C	63 ^b	0	85	0	50	20
CH ₂ =CHCH ₂ ZnBr	THF, 24 h, 20°C	0	75	0	80	0	80
	THF, 8 h, 65°C	0	60	0	65	0	70

^a Résidus importants. ^b Dans chacun de ces cas, il se forme aussi l'amine vinylallénique correspondante, avec des rendements de 10 à 25%.

deux groupements fonctionnels et de la possibilité d'obtenir des réactions d'addition théoriquement jusqu'à saturation complète du système ényne conjugué. Nous avons ensuite constaté que les résultats restaient les mêmes, qualitativement et quantitativement, en utilisant les proportions 4/1 ou même 3/1.

Les résultats rassemblés dans le tableau I, permettent de faire les remarques suivantes:

(1) Dans tous les cas étudiés, la réaction d'addition est régiosélective et la seule structure obtenue est une structure allénique résultant de l'addition 1,4 d'une mole d'organométallique sur le système conjugué:



(A)

Nous avons en outre constaté que la stéréochimie au niveau de la double liaison ne joue pratiquement aucun rôle: en effet, nous n'avons observé aucune variation de rendement et de régiosélectivité lors de l'action du bromure d'allylmagnésium sur l'ényne I (Y = OCH₃) partant de l'isomère *Z* pur (séparé par CPG préparative du mélange *Z-E*) ou de l'isomère *E* pur; dans les autres essais, nous avons obtenu des résultats tout à fait analogues, que l'on utilise le mélange *Z-E* ou l'isomère *E* pur.

(2) La réaction a lieu par simple contact des réactifs à température ambiante pendant 15 à 24 h, avec les lithiens allyliques, le butyllithium et les magnésiens allyliques, les rendements étant généralement plus élevés avec ces derniers qu'avec les lithiens correspondants; de plus, il est inutile, en vue d'améliorer les

rendements, d'opérer à reflux du solvant, même avec un temps de contact plus court, car on observe alors une résinification quasi-totale des produits de la réaction.

Dans le cas d'un magnésien saturé, la réaction n'a pas lieu, ni à température ambiante, ni à reflux de l'éther ou du THF; cependant, l'addition attendue peut être observée, mais avec un faible rendement, en opérant selon réf. 13, à reflux du benzène.

Enfin, les essais effectués avec le bromure d'allyl-zinc montrent que l'addition n'a pas lieu, ni à température ambiante, ni par chauffage à reflux du THF; ce fait est en accord avec nos précédents résultats dans le cas des ényne α -fonctionnels [1-5].

(3) La réaction d'addition du bromure d'allylmagnésium est nettement défavorisée lorsqu'on remplace l'éther par le THF, solvant à caractère basique plus prononcé que celui de l'éther; ceci est tout à fait en accord avec les observations déjà faites sur la plus ou moins grande facilité de telles réactions d'addition en fonction de la nature du solvant [1-3]; de même, le remplacement du pentane par l'éther dans le cas du butyllithium rend la réaction d'addition plus difficile à réaliser.

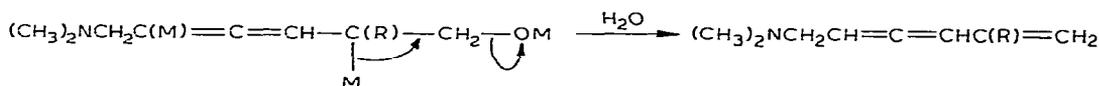
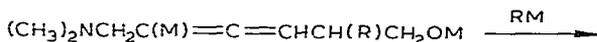
(4) Avec les magnésien et lithien de crotyle, le produit d'addition correspond dans tous les cas à la seule structure: $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHCHCH}_2\text{Y}$.

$$\text{CH}_3\text{CHCH}=\text{CH}_2$$

Compte tenu de la structure principalement primaire des organométalliques préparés à partir de dérivés $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{X}$ [14], la réaction d'addition a donc lieu avec transposition allylique totale au niveau de l'organométallique.

(5) Lors de l'action des magnésiens et lithiens allyliques sur l'ényne pour lequel $\text{Y} = \text{OH}$, nous avons constaté que le produit d'addition attendu est accompagné d'une certaine quantité d'amine vinylallénique, aisément séparable par distillation: $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHC}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)=\text{CH}_2$.

Cette amine étant déjà présente dans le produit brut de la réaction, elle provient vraisemblablement d'une réaction d'élimination in-situ à partir de l'intermédiaire réactionnel métallé sur le carbone tertiaire en α du système allénique:



D'autres essais nous ont montré que le pourcentage d'amine vinylallénique dans les produits de la réaction peut varier selon les conditions expérimentales utilisées, (proportions RM/ényne, durée de contact des réactifs, température de réaction), mais il s'en forme toujours une certaine quantité, même en opérant à 0°C et avec un très faible excès d'organometallique (1.5 mole RM/1 mole I).

Conclusion

La présence de deux groupements à doublets libres en α et α' du système conjugué, ne modifie pas la régiosélectivité déjà observée pour la réaction d'addition

des organométalliques aux ényne conjugués à fonction acétylénique substituée [1–5], la polarisation du système ényne restant toujours la même. La réaction observée ici constitue donc une méthode intéressante pour la synthèse univoque de composés alléniques α, β' -bifonctionnels, soit amine-alcool, soit amine-éther, ou encore diamine.

Partie expérimentale

Introduction

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil 90P3 AEROGRAPH (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes analytiques de 1.5 ou 3 mètres (diamètre: 0.63 cm) (remplissage soit SE 30, soit Carbowax 20M) ou de colonnes préparatives de 3 ou 6 mètres (diamètre: 0.95 cm) avec les mêmes phases actives.

Les spectres IR ont été enregistrés sur les produits à l'état pur entre lames de chlorure de sodium avec un appareil IR 8 BECKMAN. Intensités des bandes F: forte, m: moyenne, f: faible, tf: très faible.

Les spectres RMN ont été enregistrés en solution dans CCl_4 à 60 MHz sur un appareil Perkin—Elmer R24A. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence.

L'appareillage classiquement utilisé est constitué par un ballon à trois tubulures de volume convenable, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à eau surmonté d'un tube à chlorure de calcium, d'un thermomètre et d'une ampoule à pression égalisée pour l'introduction des réactifs liquides.

Enynes conjugués

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$. Produit préparé selon réf. 8, Eb. 139–140°C/13 mmHg, Rdt. 40%.

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3$. Produit préparé à partir de l'alcool selon réf. 9a, Eb. 99–100°C/13 mmHg, Rdt. 80%.

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Produit préparé selon réf. 1, 10, 11 par l'intermédiaire du bromure, Eb. 117–118°C/20 mmHg, Rdt. 60%.

Préparation des organométalliques

Pour la préparation des organométalliques, voir les références suivantes: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Li}$ au sein du THF [15], $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ au sein du pentane [16], $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ au sein de l'éther [17], $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Li}$ au sein du THF [15,18], $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgBr}$ au sein de l'éther ou du THF [19], $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ au sein de l'éther [20], $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ au sein du benzène [13], $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{MgBr}$ au sein de l'éther [19] et $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{ZnBr}$ au sein du THF [21].

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

A 0.20 mole d'organométallique préparé dans un appareillage classique pour les réactions de Grignard, on additionne goutte à goutte 0.05 mole de composé ényinique en laissant la température s'élever à volonté. Après un temps de contact convenable, soit à température ambiante, soit au reflux du solvant, le milieu réactionnel est 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

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$. Eb. $89^\circ\text{C}/0.08$ mmHg. IR (cm^{-1}): 3400F (OH); 3080m, 1640m, 990F, 910F ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1960F, 870m ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 2.05–2.30 (m, 9, CH_3N , $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 2.75–2.95 (m, 2, CH_2N); 3.30–3.50 (m, 2, CH_2O); 4.15 (s, 1, OH); 4.75–6.20 (m, 5, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$). Analyse. Trouvée: C, 72.84; H, 10.59; N, 7.70. $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}$ calc.: C, 72.89; H, 10.56; N, 7.73%.

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHC}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)=\text{CH}_2$. Produit purifié par CPG préparative sur colonne de 3 m, remplissage SE 30. Eb. $35-36^\circ\text{C}/0.08$ mmHg; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4997$. IR (cm^{-1}): 3080m, 1640m, 990F, 910F ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1620m, 900F ($\text{CH}_2=\text{C}$); 1950F, 850m ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 2.15 (s, 6, CH_3N); 2.55–2.95 (m, 4, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$, CH_2N); 4.80–6.45 (m, 7, $\text{CH}_2=\text{C}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$). Analyse. Trouvée: C, 80.96; H, 10.45; N, 8.55. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}$ calc.: C, 80.93; H, 10.49; N, 8.58%.

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_2\text{OH}$. Eb. $120^\circ\text{C}/0.1$ mmHg; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4798$. IR (cm^{-1}): 3400F (OH); 1960F, 870m ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.85–0.95 (m, 3, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3$); 1.25–1.45 (m, 6, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3$); 2.10–2.40 (m, 7, CH_3N , $\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)$); 2.80–2.95 (m, 2, CH_2N); 3.35 (d, 2, CH_2O); 4.0 (s, 1, OH); 4.90–5.20 (m, 2, $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$). Analyse. Trouvée: C, 73.00; H, 11.71; N, 7.13. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NO}$ calc.: C, 73.04; H, 11.75; N, 7.10%.

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$. Eb. $85^\circ\text{C}/0.05$ mmHg; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4954$. IR (cm^{-1}): 3400F (OH); 3085m, 1640m, 995F, 910F ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1965F, 870m ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.0 (2d, 3, CH_3); 2.05–2.45 (m, 8, CH_3N , $\text{CH}-\text{C}=\text{C}$); 2.65–2.95 (m, 2, CH_2N); 3.20–3.60 (m, 2, CH_2O); 4.10 (s, 1, OH); 4.70–6.10 (m, 5, $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$). Analyse. Trouvée: C, 73.85; H, 10.81; N, 7.14. $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}$ calc.: C, 73.80; H, 10.84; N, 7.17%.

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHC}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2)=\text{CH}_2$. Produit purifié par CPG préparative sur colonne de 3 m, remplissage SE 30. Eb. $36-37^\circ\text{C}/0.05$ mmHg; $n_{\text{D}}^{20} = 1.5028$. IR (cm^{-1}): 3090m, 1650m, 990F, 915F ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 900F ($\text{C}=\text{CH}_2$); 1955F, 850m ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.05 (d, 3, CH_3); 2.10 (s, 6, CH_3N); 2.40–3.25 (m, 3, CH_2N , $\text{CH}-\text{C}=\text{C}$); 4.70–6.35 (m, 7, $\text{CH}_2=\text{C}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$). Analyse. Trouvée: C, 81.35; H, 10.76; N, 7.86. $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}$ calc.: C, 81.30; H, 10.80; N, 7.90%.

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OCH}_3$. Eb. $129^\circ\text{C}/23$ mmHg; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4758$. IR (cm^{-1}): 3090m, 1645m, 995F, 915F ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1965F, 875m ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$); 1120F ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 2.15 (s, 6, CH_3N); 2.05–2.50 (m, 3, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$, CH); 2.60–3.05 (m, 2, CH_2N); 3.15–3.45 (m, 5, CH_2OCH_3); 4.80–6.40 (m, 5, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$). Analyse. Trouvée: C,

73.86; H, 10.81; N, 7.21 $C_{12}H_{21}NO$ calc.: C, 73.80; H, 10.84; N, 7.17%.

$(CH_3)_2NCH_2CH=C=CHCH(C_4H_9)CH_2OCH_3$. Eb. $140^\circ C/20$ mmHg; $n_D^{20} = 1.4645$. IR (cm^{-1}): 1965F, 870m (CH=C=CH); 1110F (C—O—C). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.75—0.95 (m, 3, $CH_3-(CH_2)_3$); 1.05—1.60 (m, 6, $CH_3-(CH_2)_3$); 2.10 (s, 6, $(CH_3)_2N$); 2.00—2.45 (m, 1, CH); 2.60—2.95 (m, 2, CH_2N); 3.05—3.35 (m, 5, CH_2OCH_3); 4.85—5.20 (m, 2, CH=C=CH). Analyse. Trouvée: C, 73.81; H, 11.89; N, 6.68. $C_{13}H_{25}NO$ calc.: C, 73.88; H, 11.92; N, 6.63%.

$(CH_3)_2NCH_2CH=C=CHCH(CH(CH_3)CH=CH_2)CH_2OCH_3$. Eb. $70^\circ C/0.05$ mmHg; $n_D^{20} = 1.4769$. IR (cm^{-1}): 3090m, 1640F, 995F, 910F (CH=CH₂); 1970F, 880m (CH=C=CH); 1120m (C—O—C). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.95 (d, 3, CH_3); 2.00—2.60 (m, 2, CH); 2.15 (s, 6, CH_3N); 2.70—3.00 (m, 2, CH_2N); 3.15—3.35 (m, 5, CH_2OCH_3); 4.70—6.15 (m, 5, CH=C=CH, CH=CH₂). Analyse. Trouvée: C, 74.65; H, 11.05; N, 6.66. $C_{13}H_{23}NO$ calc.: C, 74.59; H, 11.08; N, 6.69%.

$(CH_3)_2NCH_2CH=C=CHCH(CH_2CH=CH_2)CH_2N(CH_3)_2$. Eb. $129^\circ C/12$ mmHg; $n_D^{20} = 1.4762$; $d_A^{20} = 0.856$. IR (cm^{-1}): 3080m, 1646m, 995F, 915F (CH₂=CH); 1965F, 875m (CH=C=CH). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 2.10—2.30 (m, 14, $CH_2-N(CH_3)_2$, $N(CH_3)_2$); 2.60—3.00 (m, 5, $CH_2-C=C$, $CH-C=C=C-CH_2$); 4.70—6.25 (m, 5, CH=C=CH, CH=CH₂). Analyse. Trouvée: C, 75.01; H, 11.58; N, 13.49. $C_{13}H_{24}N_2$ calc.: C, 74.95; H, 11.61; N, 13.44%.

$(CH_3)_2NCH_2CH=C=CHCH(C_4H_9)CH_2N(CH_3)_2$. Eb. $75^\circ C/0.05$ mmHg; IR (cm^{-1}): 1965F, 875m (CH=C=CH). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.85—1.25 (m, 3, CH_3); $CH_3-(CH_2)_3$; 1.05—1.60 (m, 6, $CH_3-(CH_2)_3$); 2.10—2.50 (m, 15, $CH-CH_2-N(CH_3)_2$, $N(CH_3)_2$); 2.60—3.00 (m, 2, $CH_2-C=C$); 4.80—5.20 (m, 2, CH=C=CH). Analyse. Trouvée: C, 74.99; H, 12.54; N, 12.45. $C_{14}H_{28}N_2$ calc.: C, 74.94; H, 12.57; N, 12.49%.

$(CH_3)_2NCH_2CH=C=CHCH(CH(CH_3)CH=CH_2)CH_2N(CH_3)_2$. Eb. $78^\circ C/0.05$ mmHg; $n_D^{20} = 1.4823$. IR (cm^{-1}): 3080m, 1635m, 995F, 910F (CH=CH₂); 1965F, 875m, (CH=C=CH). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.85—1.25 (m, 3, CH_3); 2.05—2.50 (m, 14, CH_3N , CH_2N); 2.65—3.35 (m, 4, $CH-C=$, $NCH_2-C=$); 4.70—6.10 (m, 5, CH=C=CH, CH=CH₂). Analyse. Trouvée: C, 75.58; H, 11.75; N, 12.64. $C_{14}H_{26}N_2$ calc.: C, 75.62; H, 11.78; N, 12.60%.

Bibliographie

- 1 B. Mauze, G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 309.
- 2 D. Mesnard et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 117 (1976) 99.
- 3 G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 117 (1976) 201.
- 4 B. Mauze, *J. Organometal. Chem.*, 131 (1977) 321.
- 5 B. Mauze, *J. Organometal. Chem.*, 134 (1977) 1.
- 6 H. Neunhoeffer et W.K. Franke, Houben Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Vol. V/1d, G. Thieme Verlag ed., Stuttgart, 1972, p. 615—696.
- 7 R. Carlier, G. Mouvier, D. Mesnard et L. Miginiac, *J. Electron Spectroscopy*, 16 (1979) 147.
- 8 J.P. Charpentier, D. Mesnard et L. Miginiac, *Org. Preps. Proc. Int.*, (1980) 213.
- 9 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971, (a) p. 173, (b) p. 63.
- 10 L.J. Haynes, I. Heilbron, E.R.H. Jones et F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.*, (1947) 1583 et 1586.
- 11 H.B. Henbest, E.R.H. Jones et I.M.S. Walls, *J. Chem. Soc.*, (1950) 3646.
- 12 R. Mornet et L. Gouin, *Bull. Soc. Chim. France*, (1974) 207.
- 13 R. Mornet et L. Gouin, *J. Organometal. Chem.*, 86 (1975) 57 et 297.
- 14 G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 1—44.
- 15 J.J. Eisch et A.M. Jacobs, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2145.
- 16 H. Gilman, F.W. Moore et O. Baine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2479.

- 17 A.C. Cope, K.H. Lee et H.E. Petree, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80** (1958) 2849.
- 18 Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. France*, (1968) 4156.
- 19 W.G. Young, J.F. Lane, A. Loshokoff et S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59** (1937) 2441.
- 20 M.S. Kharasch et O. Reinmuth, *The Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, Constable ed., London, 1964.
- 21 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. France*, (1962) 974.