

PRÉPARATION ET ÉTUDE STÉRÉOCHIMIQUE DE QUELQUES ALCOOLS POLYINSATURÉS OBTENUS PAR TRANSPOSITION HOMOALLYLIQUE

M. JULIA, Ch. DESCOINS et Cl. RISSÉ

Université de Paris E.N.S.C.P., 11, rue Pierre Curie Paris, 5e

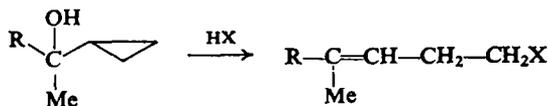
En Hommage à Monsieur le Professeur, Sir Robert Robinson

(Received 3 July 1966)

Résumé

La stéréochimie de la double liaison formée dans l'ouverture d'alcools α -cyclopropaniques a été étudiée. En particulier les quatre isomères d'alcools 3-5 diéniques ont été préparés.

L'ACTION de l'acide bromhydrique aqueux à 48% froid sur des alcools α cyclopropaniques tertiaires a conduit à des dérivés où la double liaison nouvellement formée est *cis* à 96% si R = —C≡CH et 65% *trans*/35% *cis* si R = —CH=CH₂.¹



En engageant temporairement le groupement vinylo original dans un adduct de Diels et Alder, on avait pu modifier ces proportions en 90% *trans*/10% *cis*.²

On pouvait donc obtenir à volonté les diènes avec une stéréochimie déterminée (à 10% près) pour la double liaison non terminale. Si la double liaison originale, n'est pas terminale, quatre isomères sont possibles. Dans le présent travail divers alcools cyclopropaniques insaturés à 8 atomes de carbone ont été transformés en énynes ou diènes conjugués et la stéréochimie de chaque produit obtenu a été étudiée.

Le cyclopropyl-2 pentyne-3 ol-2 (I) a été préparé par action du magnésien du propyne sur la méthyl-cyclopropyl cétone. Par action de l'acide bromhydrique à 48% à 0°, suivi d'un traitement à l'acétate de potassium anhydre dans l'acide acétique ou le diméthyl formamide, puis d'une saponification, on a obtenu un mélange contenant deux constituants dans les proportions 95/5%. Le même mélange est obtenu également en traitant l'alcool cyclopropanique (I) par l'acide formique à 98% à froid. Le constituant majoritaire isolé à l'état pur soit par chromatographie en phase gazeuse préparative, soit par distillation avec une colonne à bande tournante est l'alcool *cis* (IIIc) ainsi que le montre en RMN la constante de couplage entre le proton vinylique et le méthyle en position 4, par analogie avec des cas connus.³

De plus la semi-hydrogénation de la triple liaison à l'aide du catalyseur de Lindlar a fourni un alcool (VIIIc) à qui ses spectres IR et RMN (voir tableau ci-dessous) font attribuer la structure *cis-cis*.

¹ M. Julia, S. Julia, B. Stalla-Bourdillon et C. Descoins, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2533 (1964).

² M. Julia, M. Caput et C. Descoins, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2135 (1965).

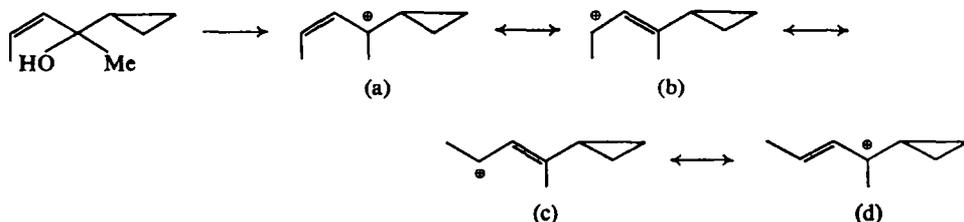
³ C. V. Planta, U. Schwieter, L. Chopard-dit-Jean, R. Rüegg, M. Kofler et O. Isler, *Helv. Chim. Acta* 65, 548 (1962).

L'alcool le moins, abondant, isolé par chromatographie gazeuse préparative, a été identifié par ses spectres IR et RMN et par le point de fusion de son α -naphtyl uréthane à l'alcool *trans* (IIc) obtenu plus facilement et en plus grande quantité ci-dessous.

La semi-hydrogénation de la triple liaison dans l'alcool cyclopropanique (I) effectuée par l'hydrure de lithium et d'aluminium a fourni un alcool homogène (V) à double liaison *trans* comme prévu. Le catalyseur de Lindlar par contre a fourni un mélange d'alcool *cis* (IV) (85%) et *trans* (V) (15%) que nous n'avons pas séparé. Le mélange des alcools (IV) et (V) peut aussi être obtenu à partir du magnésien des bromo-1 propène-1 sur la méthyl cyclopropyl cétone.

Ces alcools ont fourni par traitement à l'acide bromhydrique à 48 %, puis traitement du bromure par l'acétate de potassium et enfin saponification, le même mélange d'alcools diéniques (VIIc, *trans*-3, *trans*-5) et (IXc, *cis*-3, *trans*-5) dans les proportions 60-40%; très voisines de celles qu'on avait observées pour les homologues inférieurs.¹

Il est curieux de constater que la double liaison en 5 s'est isomérisée de *cis* en *trans* probablement à la faveur d'une forme limite du cation où la libre rotation autour de cette liaison était permise.



On sait pourtant que les cations crotyliques conservent leur stéréochimie.⁴

Mais ici la formation du cation tertiaire (a) à partir de (IV) entraîne une forte éclipse. La mésomérie allylique permet par l'intermédiaire des formes limites (b), (c), (d) d'éliminer cette éclipse. De plus la nature tertiaire des cations (a) et (d) leur donne certainement une stabilité bien supérieure à celle des ions crotyliques, ce qui peut motiver aussi la différence. Il n'est pas exclu du reste que le cation (a) se déprotonne en diène cyclopropanique.

(Voir ci-dessous l'étude du cyclopropyl-2 pentène-4 ol-2 où le diène (XXII) est transformé par l'acétate de potassium dans l'acide acétique en un mélange d'acétates (VIIb) et (IXb) dans les mêmes proportions.)

Il faut remarquer ici qu'on n'a pas isolé de composés cyclopropaniques éthyléniques conjugués correspondant à une transposition allylique sans ouverture du cycle. Ceci est en accord avec les résultats précédents. On a d'ailleurs hydrogéné tous les alcools insaturés obtenus en méthyl-4 heptanol-1 déjà décrit et caractérisé par son allophanate.

Le mélange des alcools diéniques (VIIc et IXc) a pu être obtenu également par transposition du cyclopropyl-3 butène-2 ol-1.⁵

On a ainsi pu obtenir trois des 4 isomères conjugués possibles du méthyl-4 heptadiène 3-5, ol-1. L'isomérisation de la double liaison de (IV) simultanément à l'ouverture a empêché d'obtenir le quatrième isomère (VIc) *trans*-3 *cis*-5.

⁴ W. G. Young, S. H. Sharman et S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 1376 (1960);

⁵ W. G. Young et J. S. Franklin, *Ibid.* **88**, 785 (1966).
voir aussi réf. 7c plus loin.

⁵ S. Julia, M. Julia, S. Y. Tchen et P. Graffin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3207 (1964).

Il était important de trouver un moyen de préparer aussi ce quatrième isomère stéréochimique, non seulement pour compléter cette étude, mais pour l'intérêt du produit lui-même. On sait en effet que chez certains produits diéniques conjugués comme le Bombykol,⁶ principe attracteur du ver à soie *Bombyx mori* un seul des quatre isomères possède une activité biologique intense. Ici les deux doubles liaisons sont disubstituées.

L'intérêt des méthodes de synthèse de doubles liaisons trisubstituées de stéréochimie déterminée est illustré par les efforts récents dans cette direction par de nombreux auteurs.⁷

Ici le quatrième isomère a été obtenu à partir du cyclopropyl-2 pentyne-4 ol-2 (X). Cet alcool a donné après ouverture bromhydrique deux alcools isomères (XIc; 81 %) et (XIIc; 19 %) qui ont été séparés par chromatographie gazeuse préparative et qui ont reçu les structures respectivement *trans* et *cis* à cause de leur spectre RMN. L'ouverture de l'alcool cyclopropanique (X) conduit également à une certaine quantité (variant de 5 à 25 %) d'un mélange de diénone isomères (XX) identifié par son analyse et son hydrogénation totale en cétone saturé (XXI) déjà décrite.

L'apparition d'une légère absorption ultraviolette lors de la saponification des acétates (XIb et XIIb) a conduit à traiter ces acétates (ou les alcools correspondants) par la potasse dans le *n* butanol bouillant, ce qui a produit l'isomérisation en énymes conjugués (IIc) et (IIIc) déjà obtenus ci-dessus. Cependant ici l'ényne *trans* peut-être obtenu en grande quantité. Par semi hydrogénation convenable on a pu alors obtenir l'alcool diénique conjugué *trans*-3 *cis*-5 (VIc) désiré, ainsi d'ailleurs que les trois autres (voir partie expérimentale).

Le tableau ci-dessous résume les propriétés des 4 isomères du méthyl-4 heptadiène 3-5 ol-1.

L'étude du cyclopropyl-2 pentène-4 ol-2 (XIII) a été compliquée par la migration de la double liaison. En effet le bromure obtenu par traitement bromhydrique présente une légère absorption ultraviolette qui montre la présence d'environ 15 % de diènes conjugués. Si l'on traite le bromure par l'acétate de potassium dans l'acide acétique bouillant la proportion de diènes conjugués atteint 65 %. On constate la présence dans le produit obtenu après saponification, des deux alcools (VIIc; 42 %) et (IXc; 24 %) déjà obtenus ci-dessus à côté d'un alcool diénique non conjugué (35 %) dont on ne peut voir l'inhomogénéité en chromatographie en phase vapeur que sur une colonne capillaire de "Golay" imprégnée de silicone SE 30.

Après avoir constaté que les acétates non conjugués ne se transformaient pas en isomères conjugués par traitement à AcOK/AcOH, on a remplacé l'acide acétique par le diméthyl formamide. Dans ces conditions il ne se forme plus que 5 % de (IXb) et 9 % de (VIIb), ce qui correspond au pourcentage de bromure déjà conjugué.

La fraction principale (86 %) est après saponification un mélange de (XIVb; 81 %) et (XVc; 19 %) par dosage en chromatographie en phase vapeur (proportions qui deviennent 78 % et 22 % par dosage en RMN).

Les alcools (XIVc et XVc) purs ont été préparés à partir des alcools propargyliques

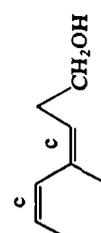
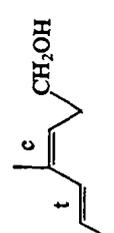
⁶ A. Butenandt, E. Hecker, *Angew. Chem.* 73, 349 (1961).

⁷ a J. W. Cornforth, R. H. Cornforth et K. K. Mathew, *J. Chem. Soc.* 2539 (1959);

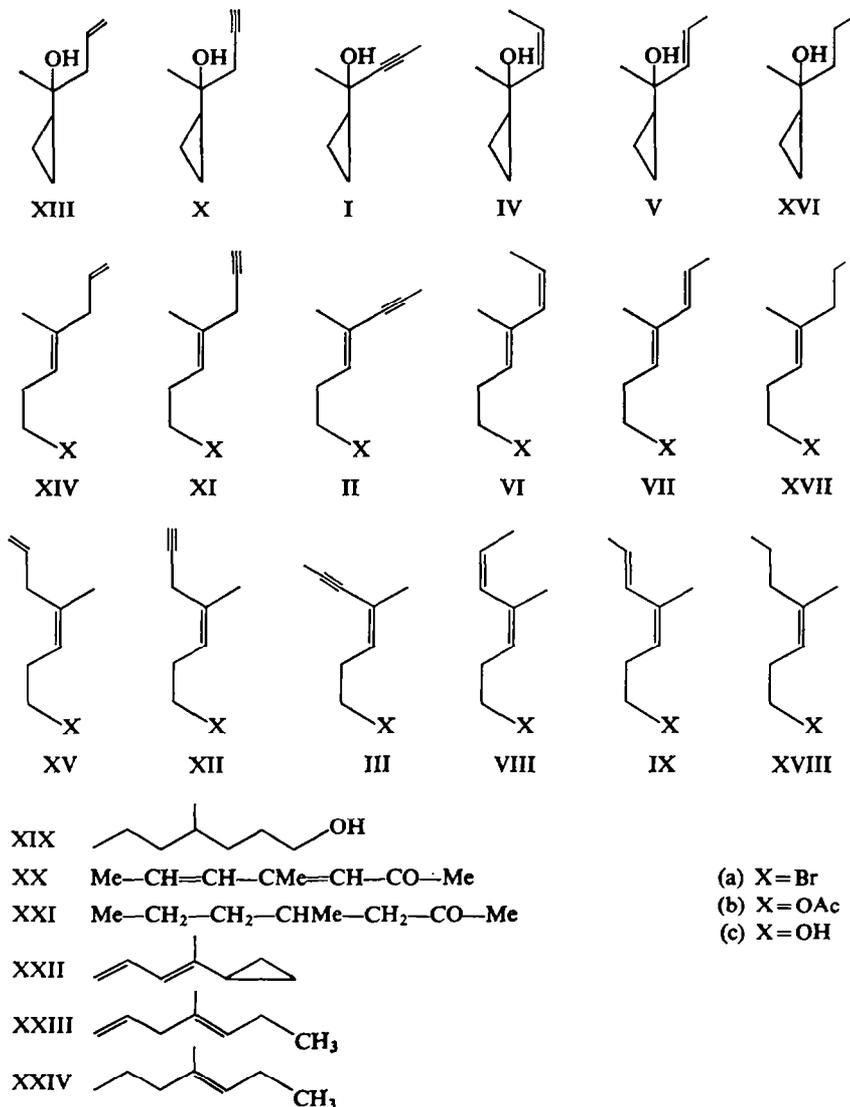
b E. E. Boehm, V. Thaller et M. C. Whiting, *Ibid.* 2535 (1963);

c G. M. C. Higgins, B. Saville et M. B. Evans, *Ibid.* 702 (1965);

d A. Maercker, *The Wittig reaction dans Org. Reactions* Vol. XIV; p. 270. Wiley, New-York (1965).

Alcool	Eb/mm	n_D^{20}	Spectre UV (alcool) λ_{\max} (ϵ)	Spectre IR (pastilles NaCl) C=C en 5,6	Spectre RMN (CCl ₄)		F des dérivés caractéristiques
					C=C en 3,4	C=C en 5,6	
					position CH ₃ en 4 (couplage avec H en 3)	Couplage H ₅ , H ₆ J _{5,6}	
	Eb/9 = 81	1.4768	224.5 m μ (5800)	729 cm ⁻¹	1.79 ppm (1.4 cps)	13 cps	α -N.U. F = 75, 76° Alloph. F = 138°
	Eb/10 = 95	1.4882	230 m μ (14,100)	719 cm ⁻¹	1.72 ppm (1 cps)	12 cps	α -N.U. F = 64, 65°
	Eb/14 = 105	1.4976	234 m μ (15,000)	965 cm ⁻¹	1.79 ppm (1.5 cps)	16 cps	α -N.U. F = 90-92° Alloph. F = 148°
	Eb/12 = 108	1.4999	233 m μ (20,100)	965 cm ⁻¹	1.71 ppm (1 cps)	15 cps	α -N.U. F = 111-112° Alloph. C = 174°

(XIc et XIIc) obtenus précédemment. La formation d'acétates conjugués à partir de bromures non conjugués s'explique vraisemblablement par une participation de la double liaison et formation du diène (XXII). On a en effet préparé ce diène par déshydratation de l'alcool cyclopropanique (XIII) et on a constaté que par traitement dans le mélange AcOK/AcOH il se transformait en un mélange presque exclusivement de (VIIb; 58 %) et (IXb; 40 %) dans des proportions voisines de celles observées plus haut.



On a également observé que l'alcool de départ lui-même (XIII) traité aussi par le mélange AcOK/AcOH était transformé avec un rendement de 64 % en un mélange de (VIIb) et (IXb) (84 %) à côté d'un peu (16 %) d'acétates non conjugués (XIVb) et (XVb). Si on réduit le mélange des bromures résultant de l'ouverture de l'alcool (XIII) en carbures par hydrolyse de leur dérivé de Grignard, on observe que le carbure obtenu est

formé de deux constituants principaux 77/23% et ne présente aucune absorption de diènes conjugués. Ces proportions sont voisines de celles observées pour le mélange des alcools (XIVc) et (XVc). Il a été montré⁸ que les réactions de Grignard homoallyliques donnent lieu à transposition, mais la carbonatation du Grignard du bromo-1 hexadiène-3,5 a fourni un acide de stéréochimie apparemment semblable. Cette méthode de réduction des halogénures homoallyliques a été appliquée par Saville et al. 7c au bromure dérivé de l'homolinalol.⁹

Le cyclopropyl-2 pentanol-2 (XVI) a été traité comme les autres alcools cyclopropaniques et a fourni un mélange d'alcools qui a pu être assez mal séparé sur colonne capillaire Golay. On y trouve deux constituants dans les proportions d'environ 80/20%.

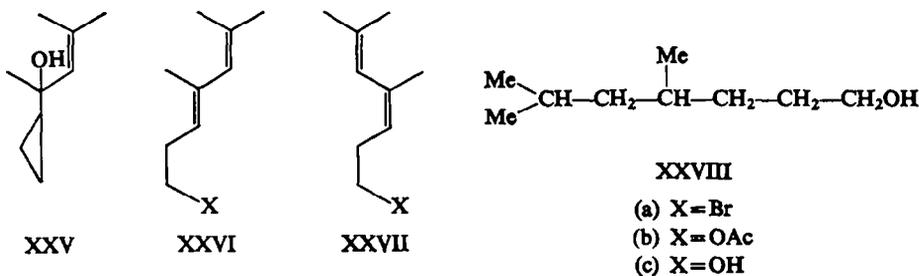
La réduction des bromures comme ci-dessus fournit un hydrocarbure contenant deux constituants dans les proportions 72/28%. Il semble raisonnable d'attribuer au plus abondant la configuration *trans* (XVII). On remarque d'ailleurs que l'ouverture des alcools (X, XIII et XVI) donne à chaque fois des proportions d'environ 80/20 d'isomère *trans* par rapport au *cis*.

Enfin la condensation du magnésien du bromure d'isobutényle avec la méthyle cyclopropyle cétone a fourni l'alcool tertiaire correspondant (XXV) dont l'ouverture a donné deux alcools diéniques isomères (XXVI_c et XXVII_c) obtenus à l'état pur après saponification de leurs acétates séparés par distillation. La configuration *cis* a été attribuée à celui (présent à 40% dans le mélange) qui ne présente qu'une faible absorption UV ($\lambda_{\max} = 219.5 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 6000$). La configuration *trans* à l'autre (présent à 60% dans le mélange) ($\lambda_{\max} = 232 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 9900$).

On voit en effet sur les modèles que la coplanarité des deux doubles liaisons n'est pas possible. On trouve un cas analogue dans.¹⁰

L'hydrogénation du mélange des alcools (XXVI_c) et (XXVII_c) fournit le diméthyle 4-6 heptanol-1 (XXVIII).

Les mêmes alcools diéniques ont également été obtenus à partir du méthyle-2 cyclopropyle-4 butène-3 ol-2.⁵



La stéréochimie de la double liaison formée dans l'ouverture acide d'un alcool α cyclopropanique avait été expliquée (1 et ref. citées) par un mécanisme concerté où le groupe hydroxyle et le côté du cycle qui va se rompre étaient supposés anti-parallèles, les deux isomères possibles dérivant alors chacun d'une des deux conformations du produit de départ qui satisfont à cette condition.

⁸ M. E. H. Howden, A. Maercker, J. Burdon et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 1732 (1966).

⁹ M. Julia, S. Julia, R. Guegan, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1072 (1960).

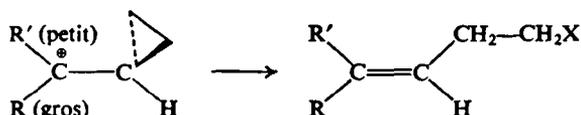
¹⁰ E. A. Braude et E. A. Evans, *J. Chem. Soc.* 3324 (1955).

Des progrès considérables ont été réalisés dans la connaissance des cations α -cyclopropaniques en particulier sur la forme bissectée de Walsh,¹¹ par la théorie¹² et l'expérience.¹³

En particulier Pittman et Olah¹⁴ ont observé le spectre de RMN de divers cations cyclopropaniques à basse température. On voit alors que les deux méthyles du cation diméthyl cyclopropyl ne sont pas équivalents. La comparaison avec les cations phénylméthyl et tertibutyl méthyl cyclopropyl carbinyl permet de conclure que ces cations bissectent le cyclopropane avec le méthyle en face du cycle et le gros groupe (phényl ou tertibutyl) *cis* par rapport à l'hydrogène tertiaire.

Ceci permet d'expliquer facilement la stéréochimie de la double liaison obtenue dans l'ouverture acide des alcools cyclopropaniques ci-dessus. De même Sarel et Ben Shoshan¹⁵ avaient envisagé une géométrie préférentielle pour le produit de protonation du phényl-1 cyclopropyl-1 éthylène pour expliquer la stéréochimie de l'oléfine formée.

L'attaque d'un nucléophile, anion bromure ou acétate sur un tel cation bissecté doit conduire à une double liaison avec le gros groupe R en *trans* par rapport à la chaîne



éthylénique. Dans le cas d'alcools secondaires conduisant à des doubles liaisons disubstituées, il avait été montré que la stéréochimie de la double liaison n'est pas le résultat d'une équilibration dans le milieu bromhydrique.¹⁶

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats obtenus avec divers groupes opposés à un méthyle dans cette compétition.

Groupes R et R'	% <i>trans</i>	% <i>cis</i>
(1) Me—CH=CH ₂	65	35
Me—CH=CH—CH ₃	60	40
Me—CH=CH—C(Me) ₂	60	40
(1) Me—C≡CH	5	95
Me—C≡C—CH ₃	6	94
Me—CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	80	20
Me—CH ₂ —CH=CH ₂	81	19
Me—CH ₂ —C≡CH	81	19
(7 _c) —CH ₂ —CH ₂ —CH=C(Me) ₂	68	32

¹¹ A. D. Walsh, *Trans. Farad. Soc.* **45**, 179 (1949).

¹² R. Hoffmann, *Tetrahedron Letters* 3815 (1965).

¹³ ^a Revue d'ensemble: N. C. Deno, *Progress in Physical Organic Chemistry* Vol. 2; p. 148. (1964).

^b N. C. Deno, H. G. Richey, J. S. Liu, D. M. Lincoln et J. O. Turner, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 4533 (1965);

^c T. Sharpe et J. C. Martin, *Ibid.* **88**, 1815 (1966).

^d H. C. Brown et J. D. Cleveland, *Ibid.* **88**, 2051 (1966).

¹⁴ C. U. Pittman et G. A. Olah, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 5123 (1965).

¹⁵ S. Sarel et R. Ben Shoshan, *Tetrahedron Letters* 1053 (1965).

¹⁶ M. Julia, S. Julia et S. Y. Tchen, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1849 (1961).

Ces résultats s'expliquent bien en considérant que les ions correspondants adoptent les formes bissectées.

Dans le cas de la compétition tertio-butyle ou phényle avec méthyle, on a exclusivement le méthyle en face du cycle triangulaire.

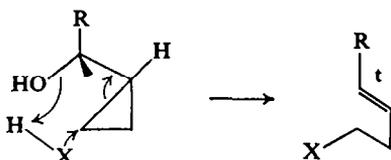
Inversement quand le méthyle est opposé à une triple liaison celle-ci se trouve en face du cycle pour 95 % environ et on obtient les produits *cis*.

Dans le cas intermédiaire où le méthyle est opposé à des vinyles plus ou moins substitués, il y a seulement une légère différence d'encombrement en faveur du méthyle comme il a été trouvé dans d'autres études^{7b} et on a des proportions voisines de 60/40 %.

Enfin, un méthyle substitué par méthyl, vinyl, éthynyl ou une chaîne, l'emporte sur méthyle dans le rapport 80/20 % environ.

Comme la nature des groupes présents influence de la même manière la conformation de départ et celle des cations formés il est probable que le rapport des encombrements des groupes R et R' détermine la différence de stabilité des deux états de transition qui conduisent respectivement aux carbocations *cis* ou *trans*.

Remarquons qu'une troisième interprétation formelle permet d'expliquer la stéréochimie observée dans le cas d'un acide peu dissocié.



PARTIE EXPERIMENTALE

En plus des abréviations courantes, nous utiliserons les abréviations suivantes :

MCC: Méthyl cyclopropyl-cétone.

THF: Tétrahydrofuranne.

DMF: Diméthyl formamide.

CPV: Chromatographie en phase vapeur.

PDEAS: Polydiéthanolamine succinate.

TCEP: 1,2,3 tris(2-cyanoéthoxy) propane.

NPGS: Néopentylglycol succinate.

XF 1150: Cyanoéthyl silicone.

LAC 446: Diéthylèneglycol adipate ponté.

PEGS: Polyéthylèneglycol succinate.

PEGS: NO₃Ag: Polyéthylèneglycol succinate à 2% NO₃Ag.

SE 30: Silicone S.E. 30.

Les spectres IR ont été enregistrés soit sur INFRACORD Perkin-Elmer modèle 137, soit sur un spectrophotomètre IR Perkin-Elmer modèle 237.

Les spectres UV; sur un spectrophotomètre UV Perkin-Elmer modèle 237. Le solvant utilisé est l'alcool, sauf indication contraire.

Les spectres RMN; sur Varian A-60. Référence interne Tétraméthyl silane.

Les chromatographies en phase gazeuse analytiques sur FRACTOMETRE F-20 Perkin-Elmer ou AUTOPREP Aerograph A-700.

Les chromatographies en phase gazeuse préparatives ont été faites sur AUTOPREP Aerograph A-700.

Les points de fusion ont été pris au tube capillaire et ne sont pas corrigés.

Toutes les opérations mettant en jeu des acétyléniques ou des diènes ont été effectuées sous azote. Les isomères purs seront désignés par leur nom suivi de l'indication de la stéréochimie sur le (ou les) carbone considéré; les mélanges par leur nom seul.

Modes opératoires généraux

Bromures homoallyliques

Ils sont préparés de la façon suivante: On agite énergiquement pendant 10 mn avec un vibromixeur 1 mole d'alcool cyclopropanique avec 500 cm³ d'acide bromhydrique aqueux à 48%. Pendant tout ce temps, la température du milieu réactionnel est maintenue entre 0 et +5° par un bain de glace. Après décantation et extraction au pentane, la phase organique est lavée jusqu'à neutralité. On sèche sur carbonate de potassium, chasse le solvant et distille le bromure obtenu.

Acétates homoallyliques

Méthode A. Traitement des bromures homoallyliques par le mélange acétate de potassium—DMF.

On agite pendant 24 h à 80–90° un mélange de 1 mole de bromure homoallylique et de 200 g d'acétate de potassium anhydre dans 1000 cm³ de DMF. Après refroidissement et filtration des sels minéraux insolubles, on concentre au 1/3 par évaporation du solvant sous vide. Le résidu est alors versé dans le triple volume d'eau et extrait plusieurs fois au pentane. Après plusieurs lavages à l'eau de la phase organique, on sèche sur sulfate de sodium et distille avec soin le résidu, après avoir évaporé le solvant.

Méthode B. Solvolysé des bromures homoallyliques par le mélange: Acétate de potassium anhydre-acide acétique.

1 mole de bromure homoallylique est chauffée à reflux 10 h avec une solution de 350 g d'acétate de potassium anhydre dans 850 cm³ d'acide acétique anhydre. Après refroidissement, on jette dans le triple volume d'eau glacée, extrait au pentane et lave la phase organique jusqu'à neutralité. Après séchage sur sulfate de sodium et évaporation du solvant le résidu est distillé comme précédemment.

Saponification des acétates homoallyliques

1 mole d'acétate homoallylique est chauffée à reflux pendant 3 h avec une solution de 185 g de potasse dans 850 cm³ de méthanol et 50 cm³ d'eau. Après évaporation sous vide de la plus grande partie du méthanol, le résidu est jeté dans le triple volume d'eau. On extrait plusieurs fois à l'éther, lave la phase organique jusqu'à neutralité et sèche sur carbonate de potassium sec. Après évaporation du solvant, on distille.

Réduction à l'hydrure de lithium et d'aluminium des mêmes acétates

1 mole d'acétate homoallylique dissoute dans 500 cm³ d'éther anhydre est ajoutée goutte à goutte en 1 h en refroidissant à une suspension de 0.75 mole d'hydrure de lithium et d'aluminium dans 1500 cm³ d'éther. L'addition terminée, on laisse 2 h à température ambiante et hydrolyse à l'eau à la manière habituelle. On épuise à l'éther le précipité minéral formé, lave la phase organique avec une solution saturée de chlorure de sodium et sèche sur carbonate de potassium sec. Après évaporation du solvant, on distille.

Cyclopropyl-2 pentyne-3 ol-2 (I)

Dans une solution de bromure d'éthyle magnésium dans le THF, préparée à partir de 210 g (2 moles) de bromure d'éthyle et de 49 g (2 moles) de magnésium dans 1500 cm³ de THF anhydre, on envoie pendant 4 à 5 h un bon courant de propyne sec en refroidissant le mélange réactionnel dans un bain glace-sel. Après retour à température ambiante, on réchauffe légèrement pour chasser l'excès de propyne. On refroidit alors de nouveau dans la glace et ajoute goutte à goutte en 1 h 126 g (1.5 mole) de MCC diluée dans son volume de THF. L'addition terminée, on laisse reposer un nuit à température ambiante, hydrolyse et extrait à la manière habituelle. Après évaporation du solvant, la distillation du résidu donne:

167 g (90%) d'alcool cyclopropanique $E_{b_{18}} = 77^\circ$; $n_D^{25} = 1.4681$. Spectre IR: Bandes à 3050 et 1020 cm⁻¹ (cyclopropane); 3440, 1418 et 1163 cm⁻¹ (alcool tertiaire) 2240 cm⁻¹ (triple liaison). Produit homogène en CPV (PEGS, NO₃Ag—2.5 m—150°). (Analyse C₈H₁₂O: Calc.: C, 77.37; H, 9.74; Tr.: C, 77.60; H, 9.71%.)

Bromo-1 méthyl-4 heptène-3 yne-5 (II_a + III_a)

10 g d'alcool cyclopropanique précédent traités par 30 cm³ d'acide bromhydrique aqueux à 48 % selon la technique générale décrite ci-dessus donnent après distillation: 13.5 g (90 %) de bromure Eb₁₇=92-94°; n_D^{25} =1.5165. Spectre UV: λ_{\max} =230 m μ , ϵ =11,000.

Acétoxy-1 méthyl-4 heptène-3 yne-5 (II_b + III_b)

(a) *Traitement des bromures (II_a + III_a) par la méthode A.* Le traitement de 12 g de bromures (II_a + III_a) dans un mélange de 12 g d'acétate de potassium anhydre et de 240 cm³ de DMF donne, après distillation, 8 g (76 %) d'acétates correspondants Eb₂₂=113-115°; n_D^{25} =1.4730. Spectre UV: λ_{\max} =230 m μ , ϵ =11,850. CPV: (NPGS—6 m—170°); 2 constituants élués dans l'ordre suivant: 1er constituant (94 %) Acétoxy-1 méthyl-4 heptène-3 (*cis*) yne-5. 2eme constituant (6 %) Acétoxy-1 méthyl-4 heptène-3 (*trans*) yne-5.

(b) *Solvolyse des mêmes bromures par la méthode B.* La solvolysé de 12.5 g de bromures (II_a + III_a) dans un mélange de 55 g d'acétate de potassium anhydre et de 110 cm³ d'acide acétique distillé donne, après distillation, 9.1 g (82 %) d'acétates. Eb₂₂=113.5-115°; n_D^{25} =1.4735. Spectre UV: λ_{\max} =232 m μ , ϵ =12,000. CPV (NPGS—6 m—170°): 2 constituants dans les mêmes proportions et avec les mêmes attributions que lors du traitement par la méthode A. (Analyse C₁₀H₁₄O₂: Calc.: C, 72.26; H, 8.49; Tr.: C, 72.23; H, 8.41 %.)

Méthyl-4 heptène-3 yne-5 ol-1 (II_c + III_c)

8.3 g d'acétates (II_b + III_b) saponifiés par 12 g de potasse dans 6 cm³ d'eau et 50 cm³ de méthanol, donnent: 5.6 g (90 %) d'alcools. Eb₁₅=102-104°; n_D^{20} =1.4939. CPV (TCEP—6 m—150°): 2 constituants élués dans l'ordre suivant: 1er constituant (94 %) Méthyl-4 heptène-3 (*cis*) yne-5 ol-1. 2eme constituant (6 %) Méthyl-4 heptène-3 (*trans*) yne-5 ol-1.

Par chromatographie en phase gazeuse préparative on isole chaque constituant à l'état pur. (NPGS—2.5 m—180°.)

Méthyl-4 heptène-3 (cis) yne-5 ol-1 (III_c)

Eb₁₀=104°; n_D^{20} =1.4943. Spectre UV: λ_{\max} =225 m μ , ϵ =11,900. Spectre IR: Bandes à 3320, 1360, 1053 cm⁻¹ (Alcool primaire) 2210 et 2020 cm⁻¹ (triple liaison conjuguée) 1634 cm⁻¹ (double liaison conjuguée). Spectre RMN: (CDCl₃). Signaux du méthyle en 4 centrés à 1.81 ppm signal du méthyle en 7 à 1.97 ppm. Constante de couplage entre le proton vinylique et les protons du méthyl en 4: 1.5 c/s. Signaux du proton vinylique: un triplet centré à 5.66 ppm. (Analyse C₉H₁₂O: Calc.: C, 77.37; H, 9.74; Tr.: C, 77.57; H, 9.78 %.)

Allophanate F=165° (méthanol-eau). (Analyse C₁₀H₁₄O₃N₂: Calc.: C, 57.17; H, 6.71; N, 13.33; Tr.: C, 57.19; H, 6.55; N, 13.37 %.)

α Naphtyl uréthane F=80-81° (ligroïne). (Analyse C₁₉H₁₉O₂N: Calc.: C, 77.79; H, 6.53; N, 4.77; Tr.: C, 77.91; H, 6.71; N, 4.94 %.)

Le méthyl-4 heptène-3 (*trans*) yne-5 ol-1 sera décrit plus loin lors de sa préparation par prototropie du méthyl-4 heptène-3 (*trans*) yne-6 ol-1 (XI_c).

Méthyl-4 heptadiène-3 (cis), 5 (cis) ol-1 (VIII_c)

4 g d'alcool (III_c) stéréochimiquement purs dissous dans 40 cm³ d'éther de pétrole et agités sous atmosphère d'hydrogène en présence de 350 mg de catalyseur de Lindlar et de 150 mg de quinoléine absorbent 790 cm³ d'hydrogène (800 cm³ pour la fixation théorique d'une mole d'hydrogène dans les conditions de l'expérience). Après filtration du catalyseur, lavage de la phase organique avec une solution d'acide sulfurique 2N et à l'eau jusqu'à neutralité, on sèche sur carbonate de potassium sec. On obtient après distillation: 3.5 g (87 %) d'alcools; Eb₁₅=93-96°. CPV (NPGS—2.5 m—170°): 4 constituants élués dans l'ordre suivant: 1er et 2eme constituants (14.5 %) non identifiés. 3eme constituant (81 %) Méthyl-4 heptadiène-3 (*cis*) 5 (*cis*) ol-1. 4eme constituant (3.5 %) Méthyl-4 heptadiène-3 (*cis*) 5 (*trans*) ol-1.

Par chromatographie en phase gazeuse préparative (NPGS—170°), on isole l'alcool majoritaire attendu à l'état pur. Eb₉=81-82°; n_D^{20} =1.4768. Spectre UV λ_{\max} =224.5 m μ , ϵ =5850 (bande large). Spectre IR Bandes à 3330 et 1040 cm⁻¹ (alcool primaire) 1634 cm⁻¹ (double liaisons conjuguées) 729 cm⁻¹ (double liaison *cis* disubstituée). Spectre RMN (CCl₄) signaux du méthyle en 4 centrés à

1.79 ppm, signaux du méthyle en 7 centrés à 1.62 ppm. Constante de couplage entre le proton vinylique en 3 et les protons du méthyle en 4: 1.4 c/s. signaux du proton vinylique en 5 centrés à 5.8 9 ppm. $J_{5-6}=13$ c/s. Nombreux signaux entre 5.1 et 5.7 ppm dus aux protons 3 et 6. (Analyse $C_8H_{14}O$: Calc.: C, 76.14; H, 11.18; Tr.: C, 75.95; H, 10.97%.)

Allophanate $F=138-139^\circ$ (Méthanol). (Analyse $C_{10}H_{16}O_3N_2$: Calc.: C, 56.59; H, 7.60; N, 13.20; Tr.: C, 56.96; H, 7.83; N, 13.25%.)

α *Naphtyl uréthane* $F=75-76^\circ$ (Ligroïne). (Analyse $C_{19}H_{21}O_2N$: Calc.: C, 77.26; H, 7.17; N, 4.74; Tr.: C, 77.15; H, 7.15; N, 4.95%.)

Semi Hydrogénation du Cyclopropyl-2-pentyne-3 ol-2

Cyclopropyl-2 pentène-3 (trans) ol-2 (V) Par l'hydrure de lithium et d'aluminium

17 g d'alcool cyclopropanique (I) fraîchement distillés sont dissous dans 100 cm³ de THF et cette solution est ajoutée en 1.5 h à une suspension de 4.1 g d'hydrure de lithium et d'aluminium dans 200 cm³ de THF. Après chauffage à reflux pendant 12 h on hydrolyse, extrait et sèche à la manière habituelle. Après évaporation du solvant, la distillation du résidu donne: 15 g (88%) d'alcool désiré $Eb_{20}=70^\circ$; $n_D^{25}=1.4589$. Spectre IR: Bandes à 3050 et 1020 cm⁻¹ (cyclopropane), 3440, 1418 et 1163 cm⁻¹ (alcool tertiaire) 973 cm⁻¹ (double liaison (*trans*)). Produit homogène en CPV (PEGS—4.5 m—130°). (Analyse: $C_8H_{14}O$: Calc.: C, 76.14; H, 11.18; Tr.: C, 76.14; H, 11.17%.)

Cyclopropyl-2 Pentène-3 ol-2 (IV + V) cis, majoritaire Par le catalyseur de Lindlar

3 g d'alcool cyclopropanique (I) fraîchement distillés, dissous dans 20 cm³ de cyclohexane, sont agités sous atmosphère d'hydrogène en présence de 300 mg de catalyseur de Lindlar et d'une goutte de quinoléine. Après absorption de la quantité requise d'hydrogène, filtration du catalyseur, lavage à l'acide sulfurique 2N, séchage et évaporation du solvant, la distillation du résidu donne 2.5 g (83%) d'alcools. CPV (PEGS—4.5 m—130°): 2 constituants élués dans l'ordre suivant: 1er constituant (85%) Cyclopropyl-2 pentène-3 (*cis*) ol-2. 2eme constituant (15%) Cyclopropyl-2 pentène-3 (*trans*) ol-2. La séparation de ces deux isomères n'a pas été faite par chromatographie gazeuse préparative; elle n'a pas été possible par distillation fractionnée.

Cyclopropyl-2 pentène-3 ol-2 (IV + V)

On préparé le magnésien du mélange des bromo-1 propène *cis* et *trans* dans le THF à partir de 12.2 g de magnésium et 63.5 g des bromo propènes dans 250 cm³ de THF.

On refroidit dans la glace et ajoute alors goutte à goutte 0.4 mole de MCC dissoute dans 40 cm³ de THF. Après repos d'une nuit à température ambiante, on hydrolyse et extrait à la manière habituelle. Après évaporation du solvant, la distillation du résidu donne: 41.5 g (82.3%) d'alcool cyclopropanique; $Eb_{14}=60-61^\circ$; $n_D^{25}=1.4599$. CPV: (PEGS—4.5 m—130°): 2 constituants élués dans l'ordre suivant: 1er constituant (33%) Cyclopropyl-2 pentène-3 (*cis*) ol-2. 2eme constituant (66%) Cyclopropyl-2 pentène-3 (*trans*) ol-2.

Bromo-1 méthyl-4 heptadiène-3, 5 (VII_a + IX_a)

8 g de cyclopropyl-2 pentène-3 (*trans*) ol-2 (ou 8 g de cyclopropyl-2 pentène-3 (*cis* et *trans*) ol-2) traités par 30 cm³ d'acide bromhydrique aqueux à 48% donnent: 10.8 g (90%) de bromures; $Eb_{13}=90-91^\circ$; $n_D^{25}=1.5208$.

Acétoxy-1 méthyl-4 heptadiène-3, 5 (VII_b + IX_b)

7.3 g des bromures précédents sont solvolysés par un mélange de 30 g d'acétate de potassium anhydre et de 60 cm³ d'acide acétique distillé. On obtient ainsi 4.4 g (80%) d'acétates, $Eb_{15}=105-107^\circ$; $n_D^{25}=1.4740$. Spectre UV: $\lambda_{max}=232.5$ m μ , $\epsilon=20,600$. CPV: (PDEAS—6 m—145°) 2 constituants élués dans l'ordre suivant: 1er constituant (40%) Acétoxy-1 méthyl-4 heptadiène-3 (*cis*), 5 (*trans*). 2eme constituant (60%) Acétoxy-1 méthyl-4 heptadiène-3 (*trans*), 5 (*trans*).

Par distillation avec une colonne à bande tournante Haage il est possible de séparer chaque constituant à l'état pur on obtient.

Acétoxy-1 Méthyl-4 heptadiène-3 (cis), 5 (trans) (IX_b)

$E_{b_{10}} = 102-103^\circ$; $n_D^{21} = 1.4736$. Spectre UV: $\lambda_{max} = 235.5 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 15,300$. Spectre IR: Bandes à 1634 cm^{-1} (doubles liaisons conjuguées) 1748 cm^{-1} (C=O acétate) 1242 cm^{-1} (acétate) 965 cm^{-1} (double liaison 5-6 *trans*). (Analyse $C_{10}H_{16}O_2$: Calc.: C, 71.39; H, 9.59; Tr.: C, 71.49; H, 9.46%.)

Acétoxy-1 méthyl-4 heptadiène-3 (trans), 5 (trans) (VII_b)

$E_{b_{10}} = 103-104^\circ$; $n_D^{21} = 1.4765$. Spectre UV: $\lambda_{max} = 232 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 21,000$. Spectre IR: Il est pratiquement superposable au précédent, cependant le spectre de l'isomère *trans,trans* possède 2 bandes à 781 et 863 cm^{-1} qui sont absentes dans celui de l'isomère *cis trans*. Ce dernier possède par contre une bande à 850 cm^{-1} absente dans le spectre de l'isomère *trans,trans*. (Analyse $C_{10}H_{16}O_2$: Calc.: C, 71.39; H, 9.59; Tr.: C, 71.62; H, 9.50%.)

Méthyl-4 heptadiène-3 (cis), 5 (trans) ol-1 (IX_c)

3 g d'acétate correspondant saponifiés par 4 g de potasse dans 25 cm^3 de méthanol et 1.5 cm^3 d'eau, donnent: 2 g (89%) d'alcool; $E_{b_{14}} = 105-106^\circ$; $n_D^{25} = 1.4968$. Spectre UV: $\lambda_{max} = 234 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 15,000$. Spectre IR: Bandes à 3320 , 1370 et 1052 cm^{-1} (alcool primaire), 1634 cm^{-1} (doubles liaisons conjuguées) 965 cm^{-1} (double liaison, 5,6 *trans*). Spectre RMN (CCl_4). Signaux du méthyle en 4 centrés à 1.79 ppm . Signaux du méthyle en 7 centrés à 1.83 ppm . Constante de couplage entre le proton vinylique en 3 et les protons du méthyle en 4-1.5 c/s. Signaux du proton vinylique en 5 centrés à 6.40 ppm . $J_{5-6} = 16 \text{ c/s}$. Nombreux signaux entre 5 et 6 ppm dus aux protons 3 et 6. (Analyse $C_8H_{14}O$: Calc.: C, 76.14; H, 11.18; Tr.: C, 75.96; H, 11.08%.)

α Naphtyl uréthane $F = 90-92^\circ$ (Ligroïne $80-100^\circ$). (Analyse $C_{19}H_{21}O_2N$: Calc.: C, 77.26; H, 7.17; N, 4.74; Tr.: C, 77.18; H, 7.31; N, 4.75%.)

Allophanate $F = 148-149^\circ$ (méthanol-eau). (Analyse $C_{10}H_{16}O_3N_2$: Calc.: C, 56.59; H, 7.60; N, 13.20; Tr.: C, 56.81; H, 7.91; N, 13.34%.)

Méthyl-4 heptadiène-3 (trans), 5 (trans) ol-1 (VII_c)

9 g d'acétate correspondant saponifiés par 12 g de potasse dans 100 cm^3 de méthanol et 6 cm^3 d'eau, donnent: 6 g (89%) d'alcool $E_{b_{13}} = 108^\circ$; $n_D^{21} = 1.4995$. Spectre UV: $\lambda_{max} = 233 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 20,180$; Rapport $\epsilon_{cis}/\epsilon_{trans} = 0.75$. Spectre IR: il est pratiquement superposable à celui de l'isomère précédent. Il en diffère cependant par une faible bande à 855 cm^{-1} et une bande large à 775 cm^{-1} . Le spectre de l'isomère 3 *cis*, 5 *trans* possède en outre une bande à 845 cm^{-1} absente sur celui de l'isomère 3 *trans*, 5 *trans*. Spectre RMN (CCl_4). Signaux du méthyle en 4 centrés à 1.71 ppm . Signaux du méthyle en 7 centrés à 1.76 ppm . Constante de couplage entre le proton vinylique en 3 et les protons du méthyle en 4:1 c/s. Signaux du proton vinylique en 5 centrés à 6.02 ppm . $J_{5-6} = 15 \text{ c/s}$. Nombreux signaux entre 5-1 et 5-8 ppm dus aux protons 3 et 6. (Analyse $C_8H_{14}O$: Calc.: C, 76.14; H, 11.18; Tr.: C, 75.95; H, 11.09%.)

α Naphtyl uréthane $F = 111-112^\circ$ (Ligroïne $80-100$) abaissé en mélange avec la précédente $F = 90-92^\circ$. (Analyse $C_{19}H_{21}O_2N$: Calc.: C, 77.26; H, 7.17; N, 4.74; Tr.: C, 77.57; H, 7.14; N, 4.72%.)

Allophanate $F = 174-174.5^\circ$ (méthanol-eau) abaissé en mélange avec le précédent $F = 148-149^\circ$. (Analyse $C_{10}H_{16}O_3N_2$: Calc.: C, 56.59; H, 7.60; N, 13.20; Tr.: C, 56.58; H, 7.57; N, 13.40%.)

Produit d'addition de (VII_c) avec l'anhydride maleique

On dissout 0.8 g d'alcool dienique (VII_c) dans 4 cm^3 de xylène anhydre et ajoute à cette solution 1.6 g d'anhydride maleique finement broyé. La solution s'échauffe et jaunit au fur et à mesure que l'anhydride disparaît. Après repos de quelques heures à température ambiante et d'une nuit au réfrigérateur, on essore les cristaux formés et les recristallise 2 fois du méthanol. $F = 168-169^\circ$ (Rdt 90%). (Analyse (acide lactone) $C_{12}H_{16}O_4$; Calc.: C, 64.27; H, 7.19; Tr.: C, 64.37; H, 7.13%.)

Cyclopropyl-2 pentyne-4 ol-2 (X)

On préparé une solution de bromure de propargyle magnésium dans l'éther à partir de 14.6 g (0.6 mole) de magnésium et 72 g (0.6 mole) de bromure de propargyle fraîchement distillé dissous dans 4 fois son poids d'éther anhydre. L'addition de l'halogénure est faite à une vitesse telle que la température du milieu réactionnel ne dépasse jamais $+20^\circ$. On refroidit à 0° et ajoute goutte à goutte 42 g

(0.5 mole) de MCC dissoute dans son volume d'éther anhydre. On laisse reposer une nuit à température ambiante et hydrolyse à la manière habituelle avec une solution saturée de chlorure d'ammonium. Après extraction, séchage et séparation du solvant, la rectification du résidu donne: 54 g (88 %) d'alcool cherché $E_{b_{12}}=73-74^\circ$; $n_D^{21}=1.4662$. Spectre IR: Bandes à 3300 et 2119 cm^{-1} (triple liaison monosubstituée) 3448, 1418 et 1163 cm^{-1} (alcool tertiaire) 3067 et 1020 cm^{-1} (cyclopropane). Produit unique en CPV (PEGS—4.5 m—100°). (Analyse $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$: Calc.: C, 77.37; H, 9.74; Tr.: C, 77.01; H, 9.44 %.) *Bromo-1 méthyl-4 heptène-3 yne-6* ($\text{XI}_a + \text{XII}_a$); (en mélange avec le méthyl-4 heptadiène-3,5 one-2)

En traitant 75 g (0.6 mole) d'alcool cyclopropanique (X) avec 300 cm^3 d'acide bromhydrique aqueux à 48 %, on obtient: 97 g (87 %) de bromures cherchés, $E_{b_{10}}=82-86^\circ$; $n_D^{20.5}=1.5080$. Spectre IR: Bandes à 3300–2120 cm^{-1} (triple liaison monosubstituée) 1681 (cétone conjuguée) 1616 cm^{-1} (doubles liaisons conjuguées) 1669 cm^{-1} (double liaison trisubstituée).

Acétoxy-1 méthyl-4 heptène-3 yne-6 ($\text{XI}_b + \text{XII}_b$); (contenant en mélange la méthyl-4 heptadiène-3,5 one-2 (XX))

Traitement des bromures ($\text{XI}_a + \text{XII}_a$) *par la méthode A.* En traitant 12 g (0.064 mole) des bromures ($\text{XI}_a + \text{XII}_a$) par 12 g d'acétate de potassium anhydre dans 240 cm^3 de DMF, on obtient 6.6 g (57 %) de produits de solvolysé $E_{b_{10}}=110-112^\circ$ CPV (LAC 446—6 m—150°) 4 constituants élués dans l'ordre suivant: 1er et 2eme constituants (5 %) Méthyl-4 heptadiène-3,5 one-2. 3eme constituant (15 %) Acétoxy-1 méthyl-4 heptène-3 (*cis*) yne-6. 4eme constituant (80 %) Acétoxy-1 méthyl-4 heptène-3 (*trans*) yne-6.

Solvolyse des mêmes bromures par la méthode B. 97 g (0.52 mole) des bromures ($\text{XI}_a + \text{XII}_a$) sont solvolyés par 174.6 g d'acétate de potassium anhydre dans 420 cm^3 d'acide acétique distillé. On obtient ainsi: 64.5 g (78 %) de produits de solvolysé $E_{b_{10}}=80-105^\circ$; $n_D^{23}=1.4700$. CPV (LAC 446—6 m—150°) 4 constituants élués dans l'ordre suivant: 1er et 2eme constituants (25 %) Méthyl-4 heptadiène-3,5 one-2. 3eme constituant (16 %) Acétoxy-1 méthyl-4 heptène-3(*cis*) yne-6. 4eme constituant (59 %) Acétoxy-1 méthyl-4 heptène (*trans*) yne-6.

Par distillation à l'aide d'une colonne à bande tournante Haage on sépare des diènonnes du mélange des acétates. Ceux-ci sont séparés par chromatographie gazeuse préparative (PEGS, NO_3Ag —6 m—145°).

Méthyl-4 heptadiène-3, 5 one-2 (XX)

$E_{b_{10}}=72^\circ$; $n_D^{22}=1.4952$. Spectre UV: $\lambda_{\text{max}}=257 \text{ m}\mu$, $\epsilon=12,500$. Spectre IR: Bandes à 1685 cm^{-1} (C=O cétonique conjugué) 1616 cm^{-1} (doubles liaisons conjuguées). Analyse $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$: Calc.: C, 77.37; H, 9.74; Tr.: C, 77.33; H, 9.64 %.

Dinitro-2,4 phenyl hydrazone $F=144-146^\circ$ (chloroforme-méthanol). (Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$; Calc.: C, 55.25; H, 5.30; N, 18.41; Tr.: C, 55.39; H, 5.44; N, 18.54 %.) Spectre UV (chloroforme) $\lambda_{\text{max}}=345 \text{ m}\mu$, $\epsilon=21,000$.

Acétoxy-1 méthyl-4 heptène-3 (cis) yne-6 (XII_b)

$E_{b_{10}}=103^\circ$; $n_D^{22.5}=1.4576$. Spectre IR: Bandes à 3300 et 2120 cm^{-1} (triple liaison monosubstituée) 1740 cm^{-1} (C=O acétate) 1212 cm^{-1} (acétate) 1670 cm^{-1} (double liaison trisubstituée). (Analyse $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$; Calc.: C, 72.26; H, 8.49; Tr.: C, 72.09; H, 8.40 %.)

Acétoxy-1 méthyl-4 heptène-3 (trans) yne-6 (XI_b)

$E_{b_{10}}=104^\circ$; $n_D^{23}=1.4606$. Spectre IR: Il est pratiquement superposable à celui du précédent. (Analyse $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$; Calc.: C, 72.26; H, 8.48; Tr.: C, 72.49; H, 8.45 %.)

Méthyl-4 heptanone-2 (XXI)

4.7 g (0.0378 mole) des diènonnes (XX) dissoutes dans 30 cm^3 de méthanol distillé en présence de 300 mg de Palladium sur charbon à 5 % absorbent 1730 cm^3 d'hydrogène (1900 pour 2 insaturations dans les conditions de l'expérience). Après filtration du catalyseur et évaporation du solvant, la distillation du résidu donne: 3 g (64 %) de cétone saturée; $E_{b_{40}}=78-80^\circ$ $n_D^{19}=1.4150$. CPV: Produit unique (PEGS—2.5 m—140°). (Analyse $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$; Calc.: C, 74.94; H, 12.58; Tr.: C, 75.10; H, 12.40 %.) La littérature¹⁷ indique: $E_{b_{47}}=83^\circ$; $n_D^{25}=1.4170$. Semi-carbazone $F=98-100^\circ$ (méthanol-eau). (Analyse $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{ON}$; Calc.: C, 58.34; H, 10.34; N, 22.68; Tr.: C, 58.42; H, 10.11; N, 22.68 %.) La littérature¹⁷ indique $F=107-108^\circ$.

¹⁷ J. W. Baker, *J. Chem. Soc.* 1302 (1950).

Méthyl-4 heptène-3 (cis) yne-6 ol-1 (XII_b)

500 mg d'acétate (XII_b) dissous dans 5 cm³ d'éther anhydre sont réduits par une suspension de 200 mg d'hydrure de lithium et d'aluminium dans 10 cm³ d'éther. On obtient après distillation: 350 mg (92%) d'alcool Eb₁₀=96-97°; n_D^{25} =1.4742. Spectre IR: Bandes à 3320, 1360 et 1035 cm⁻¹ (alcool primaire) 3300 et 2120 cm⁻¹ (triple liaison monosubstituée) 1675 cm⁻¹ (double liaison trisubstituée). Spectre RMN (CDCl₃). Signaux du méthyle en 4 centrés à 1.83 ppm. Constante de couplage entre les protons du méthyle en 4 et le proton vinylique J=1.5 c/s. Signaux du proton vinylique centrés à 5.28 ppm. (Analyse C₈H₁₂O: Calc.: C, 77.37; H, 9.74; Tr.: C, 77.15; H, 9.50%.)

Allophanate F=152-153° (méthanol-eau). (Analyse C₁₀H₁₄O₃N₂: Calc.: C, 57.17; H, 6.71; N, 13.33; Tr.: C, 56.95; H, 6.58; N, 13.29%.)

Méthyl-4 heptène-3 (trans) yne-6 ol-1 (XI_b)

10 g d'acétate (XI_b) dissous dans 50 cm³ d'éther anhydre sont réduits par une suspension de 4 g d'hydrure de lithium et d'aluminium dans 200 cm³ d'éther. On obtient 6.5 g (83%) d'alcool Eb₁₀=98°; n_D^{25} =1.4781. Spectre IR: Le spectre IR de cet alcool est pratiquement superposable à celui de l'isomère précédent. Spectre RMN (CDCl₃). Signaux du méthyle en 4 centrés à 1.71 ppm. Constante de couplage entre les protons du méthyle en 4 et le proton vinylique J=1 c/s. Signaux du proton vinylique centrés à 5.48 ppm. (Analyse C₈H₁₂O: Calc.: C, 77.37; H, 9.74; Tr.: C, 77.56; H, 9.67%.)

Allophanate F=126-127° (méthanol-eau). (Analyse C₁₀H₁₄O₃N₂: Calc.: C, 57.17; H, 6.71; N, 13.33; Tr.: C, 56.93; H, 6.59; N, 13.12%.)

α Naphthyl-uréthane F=86-87° (Ligroïne). (Analyse C₁₉H₂₉NO₂ Calc.: C, 77.79; H, 6.53; N, 4.77; Tr.: C, 78.16; H, 6.50; N, 4.84%.)

Prototropie des alcools (XI_c) et (XII_c) par la potasse butanolique

(a) *Prototropie de l'alcool (XII_c)*. 600 mg d'alcool (XII_c) sont traités à reflux pendant 1 h par une solution de 850 mg de potasse dans 6 cm³ de n butanol. Après refroidissement on jette dans l'eau, extrait à l'éther, lave à l'eau jusqu'à neutralité la phase organique et sèche sur carbonate de potassium sec. Après évaporation du solvant, on sépare avec soin le n-butanol du produit de la réaction et distille le résidu. On obtient: 420 mg (70%) d'alcool Eb₁₀=104°; n_D^{20} =1.4939. CPV: (NPGS—2.5 m—180°) 2 constituants élués dans l'ordre suivant: 1er constituant (98%) Méthyl-4 heptène-3 (cis) yne-5 ol-1. 2eme constituant (2%) Méthyl-4 heptène-3 (trans) yne-5 ol-1. Par chromatographie en phase gazeuse préparative (NPGS—2.5 m—180°) on obtient l'alcool majoritaire à l'état pur. Cet alcool est identique à l'alcool majoritaire (94%) obtenu dans la transposition du cyclopropyl-2 pentyne-4 ol-2: Spectre IR et RMN superposables, Absorption UV identique; temps de rétention égaux en CPV; α NU F et F mélange=80-81°.

Méthyl-4 heptène-3 (trans) yne-5 ol-1 (II_c)

(b) *Prototropie de l'alcool (XI_c)*. En traitant comme précédemment 15 g d'alcool (XI_c) par un mélange de 21 g de potasse et de 150 cm³ de n-butanol, on obtient: 10 g (67%) d'alcool Eb₁₅=112-116°; n_D^{25} =1.5003. CPV (NPGS—2.5 m—180°) 2 constituants élués dans l'ordre suivant: 1er constituant (5.5%) Méthyl-4 heptène-3 (cis) yne-5 ol-1. 2eme constituant (94.5%) Méthyl-4 heptène-3 (trans) yne-5 ol-1. Par chromatographie gazeuse préparative (NPGS—2.5 m—180°) on obtient l'alcool attendu à l'état pur; Eb₁₀=105°; n_D^{25} =1.5008. Spectre UV: λ_{max} =225 m μ , ϵ =11,900. Spectre IR: Bandes à 3320, 1360 et 1053 cm⁻¹ (alcool primaire) 2210 et 2020 cm⁻¹ (acétylénique conjugué) 1623 cm⁻¹ (double liaison conjugué). Spectre RMN: (CDCl₃). Signaux du méthyle porté par le carbone 4 centrés à 1.79 ppm. Signal du méthyle porté par le carbone 6 à 1.92 ppm. Constante de couplage entre le proton vinylique et les hydrogènes, du méthyle en 4: 1 c/s. Signaux du proton vinylique: un triplet centré à 5.69 ppm. (Analyse C₈H₁₂O Calc.: C, 77.37; H, 9.74; Tr.: C, 77.19; H, 9.84%.)

α Naphthyl-uréthane F=88-89° (Ligroïne). (Analyse C₁₉H₁₉NO₂ Calc.: C, 77.79; H, 6.53; N, 4.77; Tr.: C, 77.86; H, 6.36; N, 4.63%.) Cet alcool est identique à l'alcool minoritaire (6%) obtenu dans la transposition du cyclopropyl-2 pentyne-4 ol-2. Spectre IR et RMN superposables, absorption UV identique, temps de rétention égaux en CPV, α NU F et F mélange=88-89°.

Méthyl-4 heptadiène-3 (trans) 5 (cis) ol-1 (VI_c)

4 g d'alcool (VI_c) dissous dans 40 cm³ d'éther de pétrole, sont semi-hydrogénés en présence de 350 mg de catalyseur de Lindlar et de 150 mg de quinoléine. On obtient après distillation: 3.6 g (90%) d'alcools

$E_{b_{12}} = 100-103^\circ$. CPV (NPGS—2.5 m— 180°) 4 constituants élués dans l'ordre suivant: 1er constituant et 2eme constituant (13%): Non identifiés. 3eme constituant (82%) Méthyl-4 heptadiène-3 (*trans*) 5 (*cis*) ol-1. 4eme constituant (5%) Méthyl-4 heptène-3 (*trans*) 5 (*trans*) ol-1. Par chromatographie gazeuse préparative (NPGS—2.5 m— 180°). On isole l'alcool attendu à l'état pur $E_{b_{10}} = 95^\circ$; $n_D^{20} = 1.4882$. Spectre UV: $\lambda_{max} = 230 m\mu$, $\epsilon = 14,100$. Spectre IR: Bandes à 3330 et 1040 cm^{-1} (alcool primaire) 1634 cm^{-1} (doubles liaisons conjuguées) 719 cm^{-1} (double liaison *cis* disubstituée). Spectre RMN (CCl_4). Signaux du méthyle en 4 centrés à 1.72 ppm. Signaux du méthyle en 7 centrés à 1.81 ppm. Constante de couplage entre le proton vinylique en 3 et le proton, du méthyle en 4: 1 c/s. Signaux du proton vinylique en 5 centrés à 5.88 ppm. $J_{5-6} = 12\text{ c/s}$. Nombreux signaux entre 5.1 et 5.7 ppm dus aux protons 3 et 6. (Analyse $C_8H_{14}O$: Calc.: C, 76.14; H, 11.18; Tr.: C, 76.44; H, 10.87%),

α Naphthyl uréthane F = $64-65^\circ$ (éther de pétrole). (Analyse $C_{19}H_{21}O_2N$ Calc.: C, 77.26; H, 7.17; N, 4.74; Tr.: C, 77.04; H, 7.11; N, 4.95%).

En chromatographie gazeuse l'ordre d'éluion des 4 isomères possibles du méthyl-4 heptadiène 3, 5 ol-1 est le suivant:

- 1: méthyl-4 heptadiène-3 (*cis*), 5 (*cis*) ol-1.
- 2: méthyl-4 heptadiène-3 (*cis*), 5 (*trans*) ol-1.
- 3: méthyl-4 heptadiène-3 (*trans*), 5 (*cis*) ol-1.
- 4: méthyl-4 heptadiène-3 (*trans*), 5 (*trans*) ol-1.

Cyclopropyl-2 pentène-4 ol-2 (XIII)

On préparé une solution de bromure d'allyle magnésium à partir de 59 g (2.41 moles) de magnésium et 121 g (1 mole) de bromure d'allyle fraîchement distillé dans 1000 cm^3 d'éther anhydre. Après refroidissement dans un bain de glace, on ajoute goutte à goutte 50.4 g (0.6 mole) de MCC dissoute dans son volume d'éther anhydre. Après repos d'une nuit à température ambiante, on hydrolyse à la manière habituelle avec une solution saturée de chlorure d'ammonium. Après extraction, séchage et évaporation du solvant, la rectification du résidu donne: 63 g (84%) d'alcool cyclopropanique cherché; $E_{b_{18}} = 62-63^\circ$; $n_D^{21} = 1.4558$. Spectre IR: Bandes à: 3030 , 1835 , 1639 et 909 cm^{-1} ($CH=CH_2$ vinyl) 3448 , 1150 et 1410 cm^{-1} (alcool tertiaire) 1020 cm^{-1} (cyclopropane). (Analyse $C_8H_{14}O$ Calc.: C, 76.14; H, 11.18; Tr.: C, 76.08; H, 11.11%).

Bromo-1 méthyl-4 heptadiène-3, 6 et 3,5 (XIV_a + XV_a, VII_a + IX_a)

50 g (0.4 mole) d'alcool cyclopropanique précédents traités par 200 cm^3 d'acide bromhydrique à 48% selon la technique générale précédemment décrite, donnent après distillation 58 g (78%) de bromures $E_{b_{14}} = 80-90^\circ$; $n_D^{16} = 1.4959$. Spectre UV: $\lambda_{max} = 235\text{ m}\mu$, $\epsilon = 3570$ (ce qui correspond à 15% de bromo-1 méthyl-4 heptadiène-3, 5).

Acétoxy-1 méthyl-4 heptadiène-3, 6 et 3,5 (XIV_b + XV_b, VII_b + IX_b)

(a) Traitement des bromures précédents par la méthode A. Le traitement de 10 g (0.05 mole) de bromures précédents dans un mélange de 10 g d'acétate de potassium anhydre et de 200 cm^3 de DMF donne, après distillation, 6.4 g (73%) d'acétates correspondants $E_{b_{18}} = 102-103^\circ$; $n_D^{27} = 1.4485$. Spectre UV: $\lambda_{max} = 232\text{ m}\mu$, $\epsilon = 2500$ (ce qui correspond à 12% d'acétoxy-1 méthyl-4 heptadiène-3,5). CPV: (PDEAS—6 m— 145°). 3 constituants élués dans l'ordre suivant: 1er constituant (86%) Acétoxy-1 méthyl-4 heptadiène-3,6. 2eme constituant (5%) Acétoxy-1 méthyl-4 heptadiène-3 (*cis*) 5 (*trans*). 3eme constituant (9%) Acétoxy-1 méthyl-4 heptadiène-3 (*trans*) 5 (*trans*).

(b) Solvolysé des bromures précédents par la méthode B. La solvolysé de 54 g (0.29 mole) de bromures précédents dans un mélange de 98 g d'acétate de potassium anhydre et de 240 cm^3 d'acide acétique distillé donne après distillation, 38 g (78%) d'acétates $E_{b_{23}} = 95-120^\circ$; $n_D^{27} = 1.4638$. Spectre UV: $\lambda_{max} = 232.5\text{ m}\mu$, $\epsilon = 13,400$ ce qui correspond à 65% d'acétoxy-1 méthyl-4 heptadiène-3,5). CPV (PDEAS—6 m— 145°). 3 constituants élués dans l'ordre suivant: 1er constituant (35%) Acétoxy-1 méthyl-4 heptadiène-3,6. 2eme constituant (23%) Acétoxy-1 méthyl-4 heptadiène-3 (*cis*), 5 (*trans*). 3eme constituant (42%) Acétoxy-1 méthyl-4 heptadiène-3 (*trans*), 5 (*trans*).

Séparation des constituants du mélange. Par distillation avec une colonne à bande tournante Haage, il est possible de séparer le mélange des acétoxy-1 méthyl-4 heptadiène 3,6 du mélange des acétoxy-1

méthyl-4 heptadiène-3,5 précédemment obtenus. Après saponification et chromatographie gazeuse préparative ce dernier mélange d'acétates conduit au méthyl-4 heptadiène-3 (*cis*), 5 (*trans*) ol-1 et au méthyl-4 heptadiène-3 (*trans*), 5 (*trans*) ol-1 identifiés chacun par leurs spectres et leurs dérivés aux mêmes alcools obtenus par transposition du cyclopropyl-2 pentène-3 ol-2 (V).

Acétoxy-1 méthyl-4 heptadiène-3, 6 (XIV_b + XV_b)

Eb₁₄ = 101°; $n_D^{25} = 1.4480$. Absence d'absorption UV au dessus de 210 m μ . Spectre IR: Bandes à 3030, 1818, 1639, 995 et 905 cm⁻¹ (CH=CH₂ vinyl) 1669 cm⁻¹ (double liaison trisubstituée) 1748 cm⁻¹ (C=O acétate) 1242 cm⁻¹ (acétate). (Analyse C₁₀H₁₆O₂ Calc.: C, 71.39; H, 9.59; Tr.: C, 71.51; H, 9.44%.)

Méthyl-4 heptadiène-3,6 ol-1 (XIV_c + XV_c)

En saponifiant 10.14 g (0.06 mole) d'acétoxy-1 méthyl-4 heptadiène 3,6 (XIV_b + XV_b) par une solution de 11 g de potasse dans 50 cm³ de méthanol et 3 cm³ d'eau; on obtient: 6 g (80%) d'alcool Eb₁₄ = 94°; $n_D^{25} = 1.4651$. Spectre IR: Bandes à 3320, 1360 et 1053 cm⁻¹ (alcool primaire) 3030, 1818, 1634, 993 et 917 cm⁻¹ (CH=CH₂ vinyl) 1670 cm⁻¹ (double liaison trisubstituée). CPV: Produit paraissant homogène sur colonnes classiques à remplissage (PEGS—PDEAS—TCEP toutes de 6 m). 2 constituants sur colonne GOLAY capillaire SE 30 de 50 m à 84°. 1er constituant (19%) Méthyl-4 heptadiène-3 (*cis*), 6 ol-1. 2eme constituant (81%) Méthyl-4 heptadiène-3 (*trans*) ol-1. Le dosage par RMN donne 22% d'isomère *cis* et 78% de *trans*. (Analyse C₈H₁₄O Calc.: C, 76.14; H, 11.18; Tr.: C, 76.32; H, 11.36%.)

α Naphtyl uréthane F = 56–60° (éther de pétrole 35–50°). (Analyse C₁₉H₂₁O₂N Calc.: C, 77.26; H₃, 7.17; N, 4.74; Tr.: C, 77.27; H, 7.21; N, 4.94%.)

Anthraquinone carboxylate F = 65–70° (alcool absolu). (Analyse C₂₃H₂₀O₄ Calc.: C, 76.65; H, 5.59; Tr.: C, 76.72; H, 5.58%.)

Allophanate F = 136–137° (méthanol-eau). (Analyse C₁₀H₁₆O₃N₂ Calc.: C, 56.59; H, 7.60; N, 13.20; Tr.: C, 56.37; H, 7.88; N, 13.53%.)

Méthyl-4 heptadiène-3 (cis), 6 ol-1 (XV_c)

450 mg²d'alcool acétylénique (XII_c) dissous dans 10 cm³ d'éther de pétrole et agités sous atmosphère d'hydrogène en présence de 100 mg de catalyseur de Lindlar et de 2 gouttes de quinoléine absorbent 92 cm³ d'hydrogène (90 cm³ pour la fixation théorique d'une mole d'hydrogène dans les conditions de l'expérience. Après filtration du catalyseur, lavage à l'acide sulfurique N de la phase organique, séchage et évaporation du solvant, la distillation du résidu donne 400 mg (89%) d'alcool diénique. Eb₁₀ = 90°; $n_D^{20} = 1.4656$. Spectre IR: Bandes à 3280, 1360, 1053 cm⁻¹ (alcool primaire), 3030, 1818, 1634, 993 et 917 cm⁻¹ (CH=CH₂ vinyl) 1670 cm⁻¹ (double liaison trisubstituée).

Spectre RMN (CCl₄). Signaux du méthyle en 4 centrés à 1.68 ppm. Constante de couplage entre les protons du méthyle en 4 et le proton vinylique en 3 J = 1.5 c/s. Signaux des protons vinyliques 3,6,7,: Massif complexe entre 4, 7 et 6 ppm. (Analyse C₈H₁₄O: Calc.: C, 76.14; H, 11.18; Tr.: C, 75.99; H, 11.01%.)

α Naphtyl uréthane F = 59° (éther de pétrole). (Analyse C₁₉H₂₁O₂N Calc.: C, 77.26; H, 7.17; N, 4.74; Tr.: C, 77.08; H, 7.02; N, 4.96%.)

Méthyl-4 heptadiène-3 (trans), 6 ol-1 (XIV_c)

4 g (0.031 mole) d'alcool acétylénique (XI_c) semi-hydrogénés comme précédemment en présence de 400 mg de catalyseur de Lindlar et de 150 mg de quinoléine, donnent: 3.5 g (88%) d'alcool diénique Eb₁₄ = 94°; $n_D^{20} = 1.4663$. Spectre IR: Il est pratiquement superposable à celui de l'isomère *cis*.

Spectre RMN (CCl₄). Signaux du méthyle en 4 centrés à 1.60 ppm. Constante de couplage entre le proton du méthyle en 4 et le proton vinylique en 3: J = 1 c/s. Signaux des protons vinyliques 3,6,7: Massif complexe entre 4,7 et 6 ppm. (Analyse C₈H₁₄O Calc.: C, 76.14; H, 11.18; Tr.: C, 76.12; H, 11.15%.)

α Naphtyl uréthane F = 67–68° (éther de pétrole). (Analyse C₁₉H₂₁O₂N Calc.: C, 77.26; H, 7.17; N, 4.47; Tr.: C, 77.22; H, 7.22; N, 4.82%.)

La résolution par chromatographie en phase gazeuse des deux alcools isomères (XIV_c et XV_c) n'a pu être réalisée que sur colonne capillaire de GOLAY de 50 m imprégnée de silicone SE 30.

Méthyl-4 heptadiène-3, 6 (XXIII)

On préparé une solution organomagnésienne des bromures (XIV_a + XV_a) à partir de 52 g (0.35 mole) de bromures, 8.5 g (0.35 mole) de magnésium et 300 cm³ d'éther anhydre. On hydrolyse avec précaution par une solution glacée d'acide sulfurique 2N, extrait à l'éther lave jusqu'à neutralité et sèche sur chlorure de calcium. Après distillation soignée du solvant, la rectification du résidu donne 14 g (36%) de carbures, $E_{b760} = 1.4315$. Spectre UV: $\epsilon = 200$ à 232 m μ ; ce qui correspond à 1% de carbures diéniques conjuguées.) CPV: 1 pic avec inflexion sur colonnes de (SE 30; NPGS; PDEAS (de 4 et 6 m). 2* pics sur colonnes de 14 m de 10% (30% AgBF₄-70% dipropylène glycol) sur Embacel à 48°. Ces pics sont élus dans l'ordre suivant: 1er pic (23%) Méthyl-4 heptadiène-3 (*cis*), 6. 2eme pic (77%) Méthyl-4 heptadiène-3 (*trans*), 6. (Analyse C₈H₁₄ Calc.: C, 87.19; H, 12.81; Tr.: C, 86.95; H, 13.58%.)

Cyclopropyl-2 pentadiène-2,4 (XXII)

20 g (0.158 mole) d'alcool cyclopropanique (XIII) sont ajoutés goutte à goutte en 2 h à -10° à une solution de 25 g d'oxychlorure de phosphore fraîchement distillé dans 77 cm³ de pyridine anhydre. On laisse revenir à température ambiante et laisse 2 h à cette température. On jette dans l'eau glacée, extrait au pentane lave avec une solution froide d'acide chlorhydrique N et à l'eau jusqu'à neutralité. Après séchage sur chlorure de calcium, on distille avec soin le pentane et rectifie le résidu avec une bonne colonne. On obtient alors: 5 g (31%) de carbure; $E_{b760} = 134-135^\circ$; $n_D^{25} = 1.4772$. Spectre UV: $\lambda_{max} = 242$ m μ , $\epsilon = 12,500$. CPV: (SE 30—6 m—125°) 2 constituants élus dans l'ordre suivant: 1er constituant (17%) carbure non identifié. 2eme constituant (83%): Cyclopropyl-2 pentadiène-2,6.

Traitement du carbure précédent (XXII) par la méthode B de solvolysé des bromures homoallyliques. 3 g (0.03 mole) de carbure (XXII) sont traités à reflux par une solution de 5.4 g d'acétate de potassium dans 20 cm³ d'acide acétique anhydre. On obtient 2 g (40%) d'acétates; $E_{b10} = 98-112^\circ$; $n_D^{25} = 1.4749$. Spectre UV: $\lambda_{max} = 233$ m μ , $\epsilon = 15,970$. CPV: (PDEAS—6 m—150°) 3 constituants élus dans l'ordre suivant: 1er constituant (2%) Acétoxy-1 méthyl-4 heptadiène-3,6. 2eme constituant (40%) Acétoxy-1 méthyl-4 heptadiène-3 (*cis*), 5 (*trans*). 3eme constituant (58%) Acétoxy-1 méthyl-4 heptadiène-3 (*trans*) 5 (*trans*). Après réduction à l'hydrure de lithium et d'aluminium (400 mg en suspension dans 30 cm³ d'éther anhydre) de 1.5 g du mélange d'acétates précédents, on obtient 1 g (67%) d'un mélange d'alcools. $E_{b10} = 102-105^\circ$. Spectre UV: $\lambda_{max} = 233$ m μ , $\epsilon = 16,960$. CPV: (TCEP—6 m—150°) 3 constituants élus dans l'ordre suivant: 1er constituant (4%) Méthyl-4 heptadiène-3, 6 ol-1. 2eme constituant (38.5%) Méthyl-4 heptadiène-3 (*cis*) 5 (*trans*) ol-1. 3eme constituant (57.5%) Méthyl-4 heptadiène-3 (*trans*) 5 (*trans*) ol-1. Rapport relatif de ces deux derniers isomères 60/40%. Les attributions de structure ont toutes été faites par comparaison avec des échantillons authentiques.

Traitement direct de l'alcool cyclopropanique (XIII) par le mélange acétate de potassium-acide acétique (Méthode B)

7.6 g (0.06 mole) d'alcool cyclopropanique (XIII) sont traités à reflux par une solution de 10.8 g d'acétate de potassium anhydre dans 40 cm³ d'acide acétique. On obtient: 6.4 g (64%) d'un mélange d'acétates $E_{b10} = 109-112^\circ$; $n_D^{25} = 1.4701$. Spectre UV: $\lambda_{max} = 233$ m μ , $\epsilon = 16,150$. CPV (PDEAS—6 m—150°) 3 constituants élus dans l'ordre suivant: 1er constituant (16%) Acétoxy-1 méthyl-4 heptadiène-3,6. 2eme constituant (30%) Acétoxy-1 méthyl-4 heptadiène-3 (*cis*), 5 (*trans*). 3eme constituant (54%) Acétoxy-1 méthyl-4 heptadiène-3 (*trans*), 5 (*trans*).

Après réduction à l'hydrure de lithium et d'aluminium (1.14 g en suspension dans 100 cm³ d'éther anhydre) de 6.4 g du mélange d'acétates précédents, on obtient 4.2 g (87%) d'un mélange d'alcools. $E_{b10} = 100-104^\circ$; $n_D^{25} = 1.4912$. Spectre UV: $\lambda_{max} = 233$ m μ , $\epsilon = 16,100$. CPV (TCEP—6 m—150°). 3 constituants élus dans l'ordre suivant. 1er constituant (17%) Méthyl-4 heptadiène-3,6 ol-1. 2eme constituant (30%) Méthyl-4 heptadiène-3 (*cis*), 5 (*trans*) ol-1. 3eme constituant (53%) Méthyl-4 heptadiène-3 (*trans*), 5 (*trans*) ol-1. Rapport relatif des deux derniers isomères 36/64%.

* Nous devons cette séparation au Professeur M. C. Whiting—Dyson Perrins Laboratory—Oxford, que nous remercions vivement ici.

Méthyl-4 heptanol-1 (XIX)

Tous les alcools polyinsaturés obtenus par ouverture des alcools cyclopropaniques (I, IV, V, X et XIII) ont été hydrogénés en présence de Pd sur charbon à 5 % en Méthyl-4 heptanol-1; $E_{b_{20}} = 93-95^\circ$; $n_D^{25} = 1.4281$.

Allophanate F = 132-133, non abaissé par mélange avec un échantillon authentique.

La littérature indique¹⁸ $E_{b_{30}} = 105-106^\circ$; $n_D^{25} = 1.4280$.

Cyclopropyl-2 pentanol-2 (XVI)

Il est préparé selon¹⁹ à partir de 60.7 g (2.5 moles) de magnésium, de 307 g (2.5 moles) de bromure de propyle et de 168 g (2 moles) de MCC dans 2.5 litres d'éther anhydre. On obtient après distillation avec une bonne colonne: 221 g (85 %) d'alcool cyclopropanique cherché: $E_{b_{35}} = 80-81^\circ$; $n_D^{30} = 1.4379$. La littérature¹⁹ indique $E_{b_{30}} = 79^\circ$; $n_D^{20} = 1.4405$.

Bromo-1 méthyl-4 heptène-3 (XVII_a + XVIII_a)

En agitant 128 g (1 mole) d'alcool cyclopropanique (XVI) avec 500 cm³ d'acide bromhydrique aqueux à 48 %, on obtient: 167 g (82 %) de bromures $E_{b_{12}} = 88-89^\circ$; $n_D^{25} = 1.4740$, constantes en accord avec la littérature.³

Méthyl-4 heptène-3 (XXIV)

On préparé le magnésien des bromures précédents (XVII_a + XVIII_a) à partir de 163 g (0.8 mole) de ces bromures, 19.4 g (0.8 mole) de magnésium et 800 cm³ d'éther anhydre. On refroidit ce magnésien 0° par un bain glace-sel et l'hydrolyse lentement par une solution glacée d'acide sulfurique 2N. On décante la phase étherée, extrait 2 fois à l'éther la phase aqueuse, lave avec une solution saturée de chlorure de sodium et sèche sur chlorure de calcium. Après séparation du solvant, la distillation du produit de la réaction donne: 67 g (75 %) de carbure $E_{b_{760}} = 120-122^\circ$; $n_D^{25} = 1.4152$. Un résidu lourd de 10 g n'a pas été identifié. CPV Ce carbure semble homogène sur colonnes à remplissage classiques. (PEGS—NPGS—PDEAS—SE 30). Il est résolu en 2 constituants en proportions relatives 29 et 71 % sur une colonne de 4 m à 10 % (30 % AgBF₄-70 % de dipropylène glycol) sur Embacel à 24°. * 2 constituants également (28 et 72 %) sur colonne capillaire GOLAY de 50 m imprégnée de squalane à 90°. † (Analyse C₈H₁₆ Calc.: C, 85.63; H, 14.37; Tr.: C, 85.64; H, 14.31 %.)

Acétoxy-1 méthyl-4 heptène-3 (XVII_b + XVIII_b)

La solvolysé de 31 g (0.16 mole) de bromures précédents dans un mélange de 54 g d'acétate de potassium anhydre et de 130 cm³ d'acide acétique distillé donne, après distillation, 21 g (78 %) d'acétates. $E_{b_{10}} = 84-86^\circ$; $n_D^{22} = 1.4375$. La littérature indique.⁵ $E_{b_{16}} = 95-96^\circ$; $n_D^{19} = 1.4388$; (Analyse C₁₀H₁₈O₂ Calc.: C, 70.54; H, 10.66; Tr.: C, 70.77; H, 10.56 %.)

Méthyl-4 heptène-3 ol-1 (XVII_c + XVIII_c)

20 g (0.18 moles) d'acétates précédents sont saponifiés par une solution de 20 g de potasse dans 150 cm³ de méthanol et 8 cm³ d'eau. On obtient ainsi: 11.6 g (78 %) d'alcools cherchés; $E_{b_{10}} = 90^\circ$; $n_D^{22} = 1.4505$. La littérature indique.⁵ $E_{b_{1,2}} = 52^\circ$; $n_D^{22} = 1.4500$. CPV: Ce produit semble homogène sur colonnes à remplissage classiques (NPGS—TCEP). Il est mal résolu en 2 constituants (20 et 80 %) sur colonne capillaire GOLAY de 50 m imprégnée de silicone SE 30. (Analyse C₈H₁₆O Calc.: C, 74.94; H, 12.58; Tr.: C, 74.91; H, 12.42 %.)

¹⁸ J. Cason, C. E. Adams, L. L. Bennett jr. et U. D. Register, *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 1764 (1944); C. P. Smyth et W. N. Stoops, *Ibid.* **51**, 3330 (1929); G. L. Dorough, H. B. Glass, T. L. Gresham, G. B. Malone et E. E. Reid, *Ibid.* **63**, 3100 (1941).

¹⁹ P. Bruylants, *Bull. Soc. Chim. Belge* **36**, 153 (1927).

* Nous devons cette séparation au Professeur M. C. Whiting—Dyson Perrins Laboratory—Oxford, que nous remercions vivement ici.

† Nous devons cette séparation à Mr. J. C. Lefevre, Perkin-Elmer, France que nous remercions également vivement ici.

Allophanate F=148–149° (méthanol-eau). (Analyse $C_{10}H_{18}O_3N_2$ Calc.: C, 56·05; H, 8·47; N, 13·18; Tr.: C, 56·15; H, 8·44; N, 13·19%.)

Par hydrogénation catalytique, cet alcool conduit quantitativement au méthyl-4 heptanol-1.

Cyclopropyl-2 méthyl-4 pentène-3 ol-2 (XXV)

On préparé le magnésien du Bromo-1 isobutène-1 dans le THF à partir de 28 g (1·15 mole) de magnésium et de 155 g (1·15 mole) de bromo-1 iso butène-1 dans 350 cm³ de THF. On prend soin que la température du milieu réactionnel ne dépasse pas +50° pendant l'addition de l'halogénure. On chauffe ensuite à reflux pendant 1 h puis refroidit dans la glace. On ajoute alors goutte à goutte 67 g (0·8 mole) de MCC et laisse ensuite une nuit à température ambiante.

Après hydrolyse, extraction et séchage à la manière habituelle; on évapore le solvant et distille le résidu. On obtient ainsi: 67·3 g (60%) d'alcool cyclopropanique $E_{b17}=77-78^\circ$; $n_D^{25}=1\cdot4660$; Spectre IR: Bandes à 3440, 1418 et 1160 cm⁻¹ (alcool tertiaire) 3040 et 1020 cm⁻¹ (cyclopropane) 1660 cm⁻¹ (éthylénique trisubstituée). (Analyse $C_9H_{16}O$ Calc.: C, 77·09; H, 11·50; Tr.: C, 77·35; H, 11·27%.)

Bromo-1 diméthyl-4,6 heptadiène-3, 5 (XXVI_a + XXVII_a)

42 g (0·3 mole) de l'alcool cyclopropanique précédent (XXV) traités par 120 cm³ d'acide bromhydrique à 48 % donnent: 51·9 g (85%) de bromures $E_{b15}=94-96^\circ$; $n_D^{25}=1\cdot5029$; Spectre UV: $\lambda_{max}=235\text{ m}\mu$, $\epsilon=9,400$.

Acétoxy-1 diméthyl-4, 6 heptadiène-3, 5 (XXVI_b + XXVII_b)

51 g des bromures précédents sont solvolysés par un mélange de 85 g d'acétate de potassium anhydre et de 255 cm³ d'acide acétique distillé. On obtient ainsi 36·4 g (79·6%) d'acétates $E_{b19}=110-112^\circ$; $n_D^{25}=1\cdot4606$; Spectre UV: $\lambda_{max}=227\text{ m}\mu$, $\epsilon=8,400$; CPV (PEGS $NO_3Ag-2\cdot5\text{ m}-155^\circ$) 2 constituants élués dans l'ordre suivant: 1er constituant (40%) Acétoxy-1 diméthyl-4,6 heptadiène-3 (cis) 5. 2eme constituant (60%) Acétoxy-1 diméthyl-4,6 heptadiène-3 (trans) 5. (Analyse $C_{11}H_{18}O_2$ Calc.: C, 72·49; H, 9·96; Tr.: C, 72·69; H, 9·86%.)

Les constituants de mélange des acétates précédents peuvent être résolus par distillation avec une colonne à bande tournante Haage.

Acétoxy-1 diméthyl-4,6 heptadiène-3 (cis), 5 (XXVII_b)

$E_{b9}=90\cdot5-91\cdot5^\circ$; $n_D^{25}=1\cdot4591$; Spectre UV: $\lambda_{max}=218\cdot5\text{ m}\mu$, $\epsilon=5,550$.

Acétoxy-1 diméthyl-4,6 heptadiène-3 (trans) 5 (XXVI_b)

$E_{b10}=102^\circ$; $n_D^{25}=1\cdot4660$; Spectre UV: $\lambda_{max}=232\cdot5\text{ m}\mu$, $\epsilon=8,850$.

Diméthyl-4,6 heptadiène-3 (cis), 5 ol-1 (XXVII_c)

4·9 g d'acétate (XXVII_b) sont saponifiés par 8 g de potasse dans 4 cm³ d'eau et 40 cm³ de méthanol. On obtient ainsi 3 g (80%) d'alcool $E_{b22}=104^\circ$; $n_D^{25}=1\cdot4753$; Spectre UV: $\lambda_{max}=219\cdot5\text{ m}\mu$, $\epsilon=5,950$. Spectre IR: Bandes à 3330 et 1040 cm⁻¹ (alcool primaire) 1634 cm⁻¹ (double liaison conjuguées). (Analyse $C_9H_{16}O$ Calc.: C, 77·09; H, 11·50; Tr.: C, 77·26; H, 11·48%.)

Allophanate F=147–147·5° (méthanol) (Analyse $C_{11}H_{18}O_3N_2$ Calc.: C, 58·39; H, 8·02; N, 12·38; Tr.: C, 58·78; H, 8·26; N, 12·51%.)

Diméthyl-4,6 heptadiène-3 (trans), 5 ol-1 (XXVI_c)

5·3 g d'acétate (XXVI_b) sont saponifiés de la même manière. On obtient: 3·9 g (95%) d'alcool $E_{b23}=113^\circ$; $n_D^{25}=1\cdot4843$. Spectre UV: $\lambda_{max}=232\cdot5\text{ m}\mu$, $\epsilon=9,900$. (Analyse $C_9H_{16}O$ Calc.: C, 77·09; H, 11·50; Tr.: C, 77·06; H, 11·37%.)

Allophanate F=140–141° (méthanol) abaissé par mélange avec l'allophanate de (XXVII_c). (Analyse $C_{11}H_{18}O_3N_2$ Calc.: C, 58·39; H, 8·03; N, 12·38; Tr.: C, 58·64; H, 8·34; N, 12·63%.)

Diméthyl-4,6 heptanol-1 (XXVIII)

4·9 g de mélange des deux alcools diéniques précédents dissous dans 50 cm³ de méthanol sont agités sous atmosphère d'hydrogène en présence de 100 mg d'oxyde de platine. Après absorption de la

quantité requise d'hydrogène (1690 cm³), on filtre, évapore le solvant et distille le résidu; on obtient: 4.3 g (87.5%) d'alcool saturé Eb 13=93.5-94°; $n_D^{20}=1.4330$. Produit homogène en chromatographie gazeuse préparative. (Analyse C₉H₂₀O Calc.: C, 74.93; H, 13.98; Tr.: C, 75.10; H, 13.65%.)

Allophanate F=125°-126° (méthanol) Ce point de fusion n'est pas abaissé par mélange avec un échantillon provenant de l'hydrogénation de l'alcool diénique résultant de la transposition du Méthyl-2 Cyclopropyl-4 pentène-3 ol-2.⁵