

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

I. CAS DES CARBURES: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')$; INFLUENCE DE LA STRUCTURE SUR LA REACTIVITE ET LA REGIOSELECTIVITE

D. MESNARD et L. MIGINIAC

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

(Reçu le 3 mars 1976)

Summary

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

Résumé

Il est montré que la réactivité d'organométalliques tels que les zinciques, magnésiens et lithiens allyliques, simples ou substitués, et lithiens saturés vis à vis d'énynes: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}^2(\text{R})=\text{C}^1(\text{R}')(\text{R}'')$ est généralement bonne, mais elle diminue sensiblement au fur et à mesure de l'augmentation de l'encombrement stérique sur la double liaison; par contre, pour un métal donné, cette réaction est régio-sélective quelle que soit la structure de l'ényne: addition 3,4 pour le zincique (mono-addition et également bis-addition tant que la structure reste moyennement encombrée), addition 1,2 pour les lithiens RLi quelle que soit la nature de R et, à la fois addition 1,2 et addition 1,4 pour les magnésiens, avec seulement modification des pourcentages 1,2/1,4 en faveur de l'addition 1,4 lorsque l'encombrement stérique augmente.

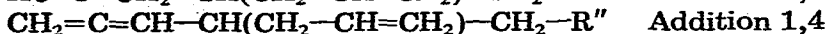
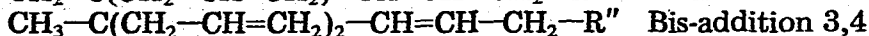
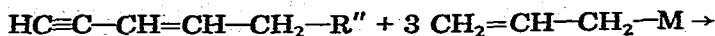
Introduction

Il a été récemment montré [1] que des organométalliques réactifs tels que les zinciques, magnésiens, lithiens allyliques et lithiens saturés peuvent donner lieu,

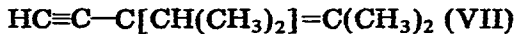
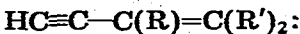
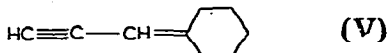
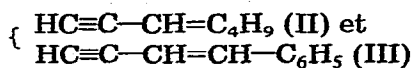
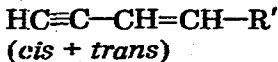
dans des conditions usuelles, à une réaction d'addition aux ényne conjugués, simples et α -fonctionnels: $\text{HC}^4=\text{C}^3-\text{C}^2\text{H}=\text{C}^1\text{H}-\text{CH}_2\text{R}''$ ($\text{R}'' = \text{alcoyle, OH, OC}_4\text{H}_9, \text{NHC}_2\text{H}_5, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$).

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

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



Dans ce travail, nous nous sommes proposé d'examiner le comportement de ces organométalliques vis à vis d'ényne diversement substitués $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')$, afin de déterminer tout particulièrement l'influence de la structure sur la réactivité et sur la régiosélectivité de la réaction. Les ényne étudiés appartiennent aux cinq types de structure suivants:



Nous envisagerons en outre le cas d'ényne comportant une fonction directement placée sur la double liaison, $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{A}$: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OC}_2\text{H}_5$ (VIII) et $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (IX).

(1) Action de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn, Mg, Li}$) et $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ sur les ényne I, II, III, IV, V, VI et VII

Les résultats obtenus dans cette étude sont rassemblés dans les Tableaux 1, 2, 3 et 4.

L'examen de ces résultats permet de faire les remarques suivantes:

(a) Pour chaque organométallique étudié, la réactivité diminue progressivement lorsque l'encombrement stérique augmente sur la double liaison, même dans le cas du zincique dont l'addition pourtant ne concerne en apparence que la triple liaison; en outre, dans le cas du zincique, la bis-addition 3,4 n'a plus lieu à partir de l'ényne V.

TABLEAU 1

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{ZnBr}$, THF + $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')$ (proportions 3/1, 6 h à 25°C; entre parenthèses 6 h à 50°C)

MONO-ADDITION 3,4: $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')(\text{R}'') \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$;

BIS-ADDITION 3,4: $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')(\text{R}'') \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$

Enyne	Monoaddition 3,4 Rdt. (%)	Bis-addition 3,4 Rdt. (%)	Produit de départ (%)
I	29	21	—
II	43	22	10
III	40	—	18
IV	70	10	10
V	35 (33)	—	50 (45)
VI	20 (28)	—	48
VII	— (—)	—	70—75

TABLEAU 2

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{MgBr}$, éther + $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')$ (proportions 3/1, 24 h à 35°C)

MONO-ADDITION 1,2: $\begin{array}{c} \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{R})-\text{C}(\text{R}')(\text{R}'') \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$;

MONO-ADDITION 1,4: $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R}')(\text{R}'') \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$

Enyne	Mono-addition			Bis-addition	Produit de départ (%)
	Rdt. (%)	1,2	1,4		
I	11	100	—	—	—
II	37	80	20	—	—
III	50	87	13	—	—
IV	26	52	48	—	42
V	32	61	39	—	50
VI	15	70	30	—	68
VII	—	—	—	—	75

TABLEAU 3

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Li}$, THF + $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')$ (proportions 3/1, 15 h à 50°C)

Enyne ^a	Mono-addition			Bis-addition	Produit de départ (%)	Résidus importants
	Rdt. (%)	1,2	1,4			
I	5	100	0	—	—	+
II	40	100	0	—	—	+
III	10	100	0	—	≤5	+
IV	30	100	0	—	10	+
V	26	100	0	—	30	—
VI	25	100	0	—	50	—
VII	—	—	—	—	75	—

^a Des essais avec I, II, III et IV, effectués non pas à 50°C mais à température ambiante, conduisent à des résultats tout à fait semblables.

TABLEAU 4

 C_4H_9Li , pentane + $HC\equiv C-C(R)=C(R')(R'')$ (proportions 3/1, 24 h à 35°C)

Ényne ^a	Mono-addition			Bis-addition	Produit de départ (%)	Résidus importants
	Rdt. (%)	1,2	1,4			
I	—	—	—	—	—	+
II	40	100	0	—	—	+
III	15	100	0	—	20	+
IV	42	100	0	—	12	+
V	<10	100	0	—	70	—
VI	<10	100	0	—	60	—
VII	—	—	—	—	75	—

^a Les résultats sont tout à fait semblables en opérant au sein de l'éther.

(b) Par contre, si la réactivité diminue, la réaction reste régiosélective, le zincique conduisant toujours à l'addition 3,4 (mono-addition et bis-addition quand l'encombrement est moyen), le magnésien à la fois à l'addition 1,2 et l'addition 1,4, et les lithiens uniquement à l'addition 1,2. A noter que pour le magnésien, les pourcentages d'addition 1,4 augmentent avec l'encombrement stérique sur la double liaison.

(c) Les énynes II et III correspondent à un mélange d'isomères *cis/trans* dans des proportions voisines de 50/50; en particulier dans le cas de l'ényne II $HC\equiv C-CH=CH-C_4H_9$ (*cis/trans*: 55/45), la séparation des isomères peut être facilement réalisée par distillation avec une colonne à bande tournante [14]. Afin de mettre en évidence un comportement éventuellement différent pour ces isomères dans leur réaction avec $CH_2=CH-CH_2-MgBr$ (cas général: addition 1,2 + addition 1,4), les deux expériences suivantes ont été effectuées [14]: ényne *cis* (1 mol) + $CH_2=CH-CH_2-MgBr$ (3 mol); ényne *trans* (1 mol) + $CH_2=CH-CH_2-MgBr$ (3 mol).

Les résultats du Tableau 5 montrent qu'aucune différence significative n'apparaît.

En résumé, nous observons des variations nettes de réactivité, en fonction des modifications structurales, mais aucune variation de régiosélectivité.

L'interprétation théorique et les mécanismes réactionnels déjà envisagés dans [1] pour ce type d'addition peuvent être également proposés ici.

(2) Action de $CH_3-CH=CH-CH_2-M$ sur les énynes II, IV et V

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

Ces résultats permettent de faire les remarques suivantes:

(a) Le comportement vis à vis d'énynes des organométalliques dérivant du bromure de crotyle est tout à fait comparable à celui des organométalliques dérivant du bromure d'allyle. La réactivité des divers organométalliques étudiés décroît lorsque la substitution augmente sur la double liaison, mais la régiosélectivité persiste. A noter qu'il n'apparaît pas ici de réaction de bis-addition, vraisemblablement à cause de l'encombrement stérique du groupement $CH_3-CH=CH_2$ plus important que celui du groupement allyle.

TABLEAU 5

 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{MgBr}$, éther + $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9$ (proportions 3/1, 24 h à 35°C)

 1,2: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{C}_4\text{H}_9$; 1,4: $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{C}_4\text{H}_9$

Enyne II	Mono-addition			Bis-addition
	Rdt. (%)	1,2	1,4	
isomère <i>cis</i>	46	70	30	—
isomère <i>trans</i>	40	73	27	—

TABLEAU 6

 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{ZnBr}$, THF + $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')$ (proportions 3/1, 6 h à 25°C; entre parenthèses à 50°C)

 3,4 R: $\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')$
 $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

 3,4 L: $\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')$
 $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$

Enyne	Mono-addition 3,4			Bis-addition	Produit de départ (%)
	Rdt. (%)	R	L(c + t)		
II	40	91	9	—	10
	(52)	(75)	(25)	—	(10)
IV	45	48	52	—	20
	(51)	(30)	(70)	—	(5)
V	23	65	35	—	57
	(30)	(47)	(53)	—	(50)

TABLEAU 7

 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{MgBr}$, éther + $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')$ (proportions 3/1, 48 h à 35°C)

 1,2 R: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{R})-\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')$
 $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

 1,4 R: $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')$
 $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

 1,2 L: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{R})-\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')$
 $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$

 1,4 L: $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')$
 $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$

Enyne	Mono-addition					Produit de départ (%)
	Rdt (%)	1,2 R	1,2 L	1,4 R	1,4 L	
II	65	64	0	36	0	8
IV	5	99	0	≤1	0	70
V	10	84	15	≤1	0	70

TABLEAU 8

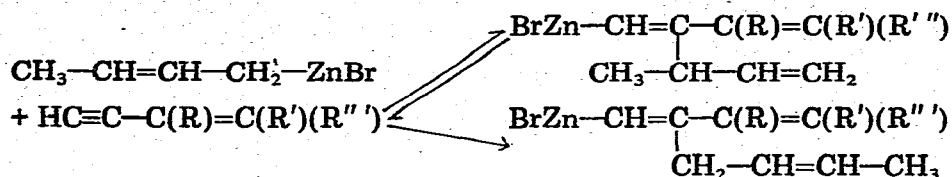
 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Li}$, THF + $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')$ (proportions 3/1, 15 h à 50°C)

 1,2 R: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{R})-\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')$
 $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

 1,2 L: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{R})-\text{C}(\text{R}')(\text{R}'')$
 $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$

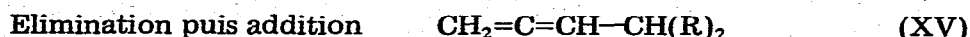
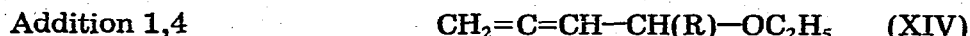
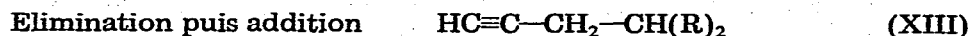
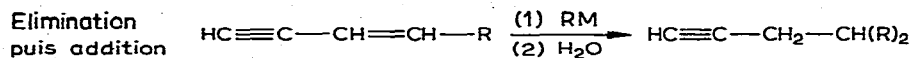
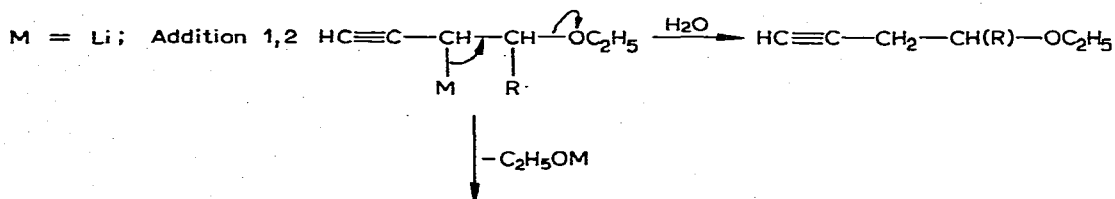
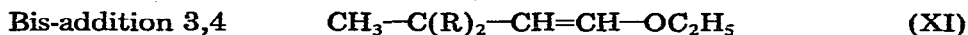
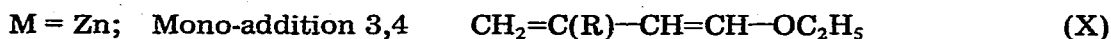
Enyne	Mono-addition				Produit de départ (%)	Résidus importants
	Rdt. (%)	1,2 R	1,2 L	1,4		
II	45	72	28	0	6	+
IV	40	32	68	0	6	+
V	12	75	25	0	60	+

(b) Il se forme généralement, pour chaque type d'addition, un mélange d'isomères "ramifié" *R* et "linéaire" *L*, cependant à un degré moindre pour le magnésien que pour le zincique et le lithien. A noter qu'en série zincique, la prolongation du temps de chauffage des réactifs fait croître nettement le pourcentage d'isomère *L* aux dépens de celui de l'isomère *R*. Un tel phénomène a déjà été remarqué [2]: la réaction est vraisemblablement une réaction réversible qui tend à conduire à l'isomère le plus stable, car le moins encombré, lors de la prolongation du temps de contact à température ambiante ou du temps de chauffage à reflux des réactifs:



(3) Action des organométalliques $\text{R}-\text{M}$ sur les énynes fonctionnels
 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{A}$ (VIII et IX)

Cette étude nous a paru intéressante à envisager car, si les règles de régiosélectivité vues précédemment restent aussi strictes que dans les autres cas, nous pouvons envisager ici la formation des produits suivants:



(a) Action de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{M}$ et $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$

Les essais effectués avec les énynes VIII et IX n'ont conduit à des résultats qu'avec l'ényne VIII (voir Tableau 9). Dans le cas de l'ényne IX, malgré de nombreux essais effectués avec chaque organométallique, en utilisant des conditions expérimentales variées, nous n'avons observé que la formation de mélanges complexes accompagnés de résidus très abondants. Les résultats du Tableau 9 indiquent une bonne réactivité des organométalliques vis à vis de l'ényne VIII; ils montrent également que le caractère de régiosélectivité de la réaction

TABLEAU 9

R-M + HC≡C-CH=CH-OC₂H₅ (proportions 3/1)
 CH₂=C(R)-CH=CH-OC₂H₅ (X), CH₃-C(R)₂-CH=CH-OC₂H₅ (XI), HC≡C-CH₂-CH(R)-OC₂H₅ (XII), HC≡C-CH₂-CH(R)₂ (XIII),
 CH₂=C=CH-CH(R)-OC₂H₅ (XIV), CH₂=C=CH-CH(R)₂ (XV)

R-M	Conditions	Addition 3,4 (%)		Addition 1,2 (%)		Addition 1,4 (%)		Prod. de départ (%)	Résidus importants
		X	XI	XII	XIII	XIV	XV		
CH ₂ =CH-CH ₂ -ZnBr	6 h à 25°C	25	30	—	—	—	—	—	—
CH ₂ =CH-CH ₂ -MgBr	24 h à 36°C	—	—	—	41	—	7	10	—
CH ₂ =CH-CH ₂ -Li	15 h à 25°C	—	—	—	15	—	—	—	+
C ₄ H ₉ -Li	24 h à 35°C	—	—	—	10	—	—	—	+

TABLEAU 10

CH₃-CH=CH-CH₂M + HC≡C-CH=CH-OC₂H₅ (proportions 3/1)

R CH₂=C-CH=CH-OC₂H₅
 CH₃-CH-CH=CH₂
 (X)

L CH₂=C-CH=CH-OC₂H₅
 CH₂-CH=CH-CH₃
 (X)

RR HC≡C-CH₂-CH(CH(CH₃)-CH=CH₂)₂

RR CH₂=C-CH-CH(CH(CH₃)-CH=CH₂)₂

RL HC≡C-CH₂-CH-CH(CH₃)-CH=CH₂

RL CH₂=C-CH-CH-CH(CH₃)-CH=CH₂

CH₂-CH=CH-CH₃

CH₂-CH=CH-CH₃

LL HC≡C-CH₂-CH(CH₂-CH=CH-CH₃)₂

LL CH₂=C-CH-CH(CH₂-CH=CH-CH₃)₂

(XV)

RM	Conditions	Addition 3,4 X (%)		Addition 1,2 XIII (%)		Addition 1,4 XV (%)		Prod. de départ (%)	résidus
		R	L	RR	RL	RR	RL		
M = Zn	6 h à 25°C	75	3	—	—	—	—	10	—
	6 h à 50°C	40	13	—	—	—	—	—	+
M = Mg	24 h à 35°C	—	—	14	2	2	—	70	—
M = Li	15 h à 25°C	—	—	6	4	—	—	10	+

d'addition est encore conservé dans ce cas de structure. Nous remarquons aussi que les réactions d'addition 1,2 et d'addition 1,4 sont immédiatement suivies de l'élimination de C_2H_5OM puis d'une deuxième addition de $R-M$, puisque seuls les carbures $HC\equiv C-CH_2-CH(R)_2$ et $CH_2=C=CH-CH(R)_2$ sont obtenus dans les conditions expérimentales utilisées ici.

(b) Action de $CH_3-CH=CH-CH_2-M$ sur l'ényne VIII

Les résultats obtenus dans cette étude figurent dans le Tableau 10. Ces résultats montrent que le comportement des organométalliques dérivant d'un halogénure de crotyle est tout à fait semblable à celui observé précédemment, quant à la régiosélectivité de la réaction. Nous n'observons pas de bis-addition 3,4 dans le cas du zincique, vraisemblablement à cause de l'encombrement stérique notable du groupement $CH_3-\dot{C}H-CH=CH_2$. Nous constatons en outre la possibilité, dans chaque type d'addition, de la formation d'isomères à structure soit R , soit L , pour le ou les groupements crotyliques; dans le cas du zincique, le pourcentage de L augmente nettement aux dépens de celui de R quand la durée de chauffage des réactifs augmente, ainsi qu'il était prévisible d'après les résultats obtenus précédemment.

Conclusion générale

La réaction entre des énynes conjugués et des organométalliques réactifs tels que les zinciques, magnésiens, lithiens allyliques et lithiens saturés est une réaction régiosélective, quel que soit l'encombrement stérique au niveau de la double liaison; seule la réactivité se trouve modifiée lorsque l'encombrement stérique au niveau de la double liaison augmente.

Une telle constatation permet, suivant la nature du métal de l'organométallique utilisé, d'effectuer la synthèse univoque de carbures insaturés diversement substitués, de type structural bien défini.

Les résultats fournis par les organométalliques dérivant de la série crotylique sont tout à fait analogues à ceux remarqués en série allylique simple, avec possibilité d'observer ou non une transposition allylique au niveau de l'organométallique.

Enfin, le comportement d'énynes tels que $HC\equiv C-CH=CH-OC_2H_5$ est également semblable à celui des énynes simples et des composés ényniques α -fonctionnels [1].

Partie expérimentale

Préparation des organométalliques

Pour les préparations, voir dans la littérature les références suivantes:

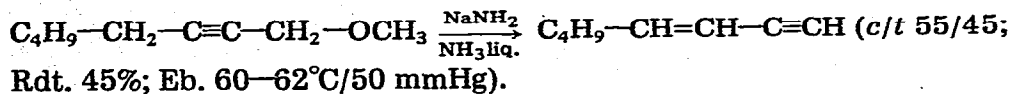
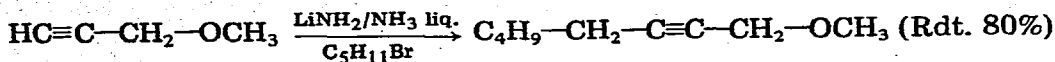
$CH_2=CH-CH_2-ZnBr$, THF [3]; $CH_2=CH-CH_2-MgBr$, éther [4]; $CH_2=CH-CH_2-Li$, THF [5,6]; C_4H_9-Li , pentane [7]; $CH_3-CH=CH-CH_2-ZnBr$, THF [3]; $CH_3-CH=CH-CH_2-MgBr$, éther [4]; $CH_3-CH=CH-CH_2-Li$, THF [5,6].

Synthèse des énynes

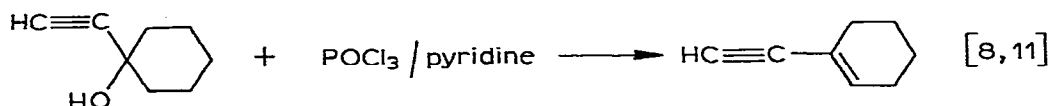
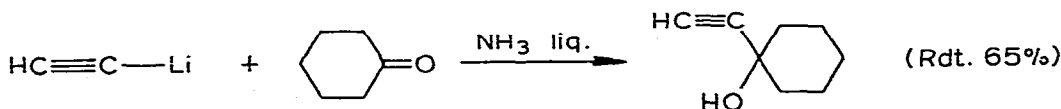
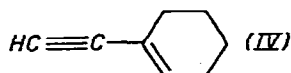
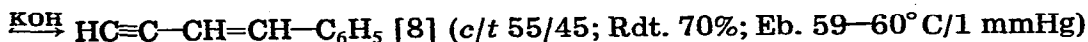
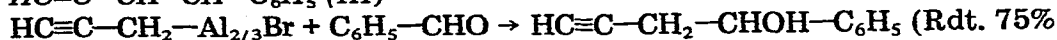
$HC\equiv C-C(CH_3)=CH_2$ (I)

Produit commercial (Eb. 32–33°C/760 mmHg)

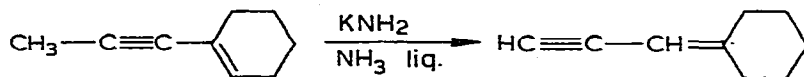
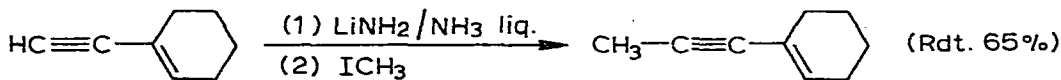
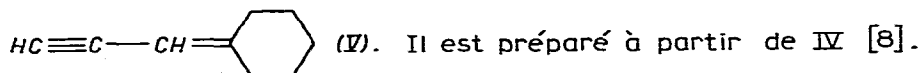
$HC\equiv C-CH=CH-C_4H_9$ (II) [8].



$HC\equiv C-CH=CH-C_6H_5$ (III)

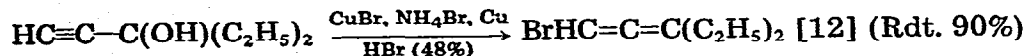
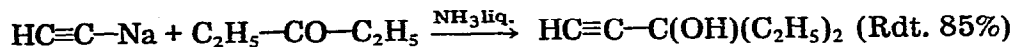


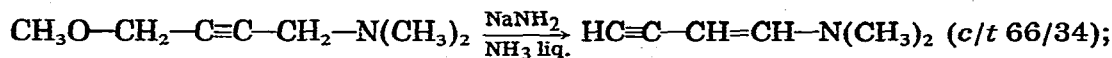
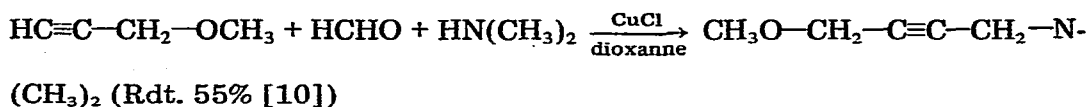
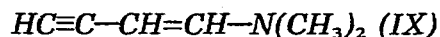
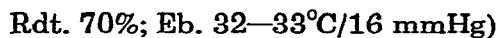
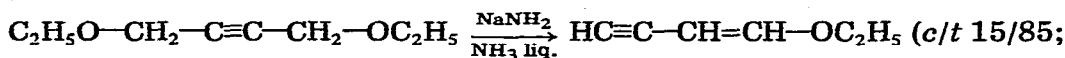
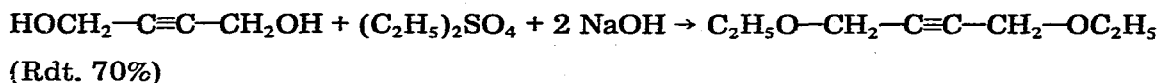
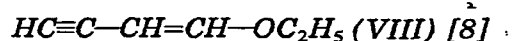
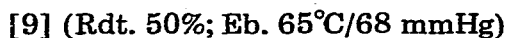
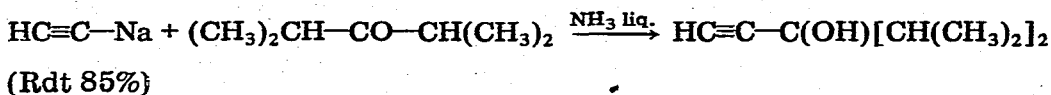
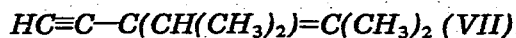
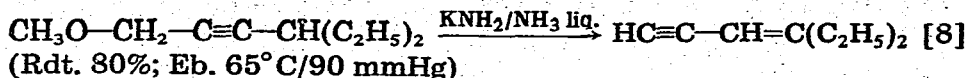
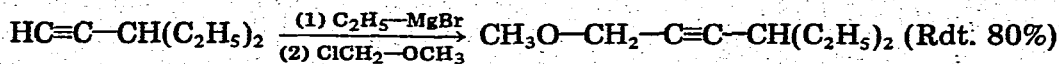
(Rdt. 80% ; Eb. 42°C / 15 mm Hg)



(Rdt. 80% ; Eb. 63°C / 18 mm Hg)

$HC\equiv C-CH=C(C_2H_5)_2$ (VI)





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

A 0.3 mol d'organométallique, préparé dans un appareillage classique pour les réactions de Grignard, on additionne goutte à goutte 0.1 mol d'ényne en laissant la température s'élever à volonté. Après la fin de l'addition, le milieu réactionnel est, selon les différents cas envisagés dans la partie théorique, soit maintenu à température ambiante pendant plusieurs heures, soit chauffé à reflux du solvant adéquat pendant un temps variable.

Le milieu réactionnel est ensuite traité par une solution glacée de NH_4OH à 20% (cas des zinciques) ou par une solution glacée et saturée en NH_4Cl (cas des magnésiens et des lithiens). La phase organique est décantée, la phase aqueuse est extraite par $4 \times 60 \text{ cm}^3$ 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.

Produits obtenus

Les composés décrits ont fourni des résultats analytiques correspondant à la formule à $\pm 0.3\%$. La purification des produits a été effectuée par chromatographie préparative en phase gazeuse (remplissage SE 30, 20 pieds, ou Carbowax, 10 pieds). Les spectres IR et de RMN de chacun de ces composés ont été effectués et sont en accord avec la structure proposée.

(1) Action de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{M}$ sur les énynes I, II, III, IV, V et VI

Enyne I

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$. Eb. $114^\circ\text{C}/760\text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.4637. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3080, 1640, 990, 905 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1600, 890 ($\text{CH}_2=$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.82(s, 3, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 2.95(d, 2, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$); 4.80–5.15(m, 6, $\text{CH}_2=$); 5.45–6.15(m, 1, $\text{CH}=\text{}$).

$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$. Eb. $59^\circ\text{C}/18\text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.4595. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3080, 1638, 995, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 890 ($\text{CH}_2=$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.92(s, 3, CH_3); 1.65(s, 3, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$); 1.90–2.20 (m, 4, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$); 4.55–5.10(m, 6, $\text{CH}_2=$); 5.20–5.95(m, 2, $\text{CH}=\text{}$).

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$. Eb. $58^\circ\text{C}/18\text{ mmHg}$. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3320, 2120 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 3090, 1645, 990, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.12(d, 3, CH_3), 1.55(m, 2, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}$); 1.92(d, 1, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 1.80–2.65(m, 3, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$ et $\text{CH}-\text{C}\equiv$); 4.75–5.20(m, 2, $\text{CH}_2=$); 5.40–6.10(m, 1, $\text{CH}=\text{}$).

Enyne II

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9$. (mélange c/t 40/60; Eb. $79-81^\circ\text{C}/21\text{ mmHg}$). Les deux isomères ont été séparés par CPV préparative sur colonne SE 30.

Isomère cis: n_D^{20} 1.4591. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3084, 1638, 991, 911 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 896 ($=\text{CH}_2$); 725 ($\text{CH}=\text{CH}$ cis). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.90 (t, 3, CH_3); 1.10–1.70 (m, 4, CH_2); 2.00–2.50 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$); 2.70–3.00 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); 4.72–5.20 (m, 4, $=\text{CH}_2$); 5.25–6.20 (m, 3, $\text{CH}=\text{}$, $\text{CH}=\text{CH}$ cis).

Isomère trans: n_D^{20} 1.4692. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3084, 1642, 994, 912 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1605, 967 ($\text{CH}=\text{CH}$ trans); 888 ($=\text{CH}_2$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.90 (t, 3, CH_3); 1.10–1.60 (m, 4, CH_2); 1.80–2.30 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$); 2.80–3.05 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$); 4.75–5.23 (m, 4, $=\text{CH}_2$); 5.35–6.30 (m, 3, $\text{CH}=\text{CH}$ trans, $\text{CH}=\text{}$).

$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9$. (mélange c/t: 30/70; Eb. $106-108^\circ\text{C}/19\text{ mmHg}$). Les deux isomères sont isolés en CPV préparative sur SE 30.

Isomère cis: n_D^{20} 1.4628. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3085, 1640, 995, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 3015, 725 ($\text{CH}=\text{CH}$ cis); RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.90 (m, 3, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3$); 1.10 (s, 3, CH_3-C); 1.20–1.60 (m, 4, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); 2.12 (d, 6, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 4.75–6.15 (m, 8, $\text{CH}=\text{CH}_2$ et $\text{CH}=\text{CH}$ cis).

Isomère trans: n_D^{20} 1.4578. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3080, 1638, 995, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 3015, 972 ($\text{CH}=\text{CH}$ trans). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.92 (s, 6, CH_3-C); 1.15–1.55 (m, 4, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2.05 (d, 6, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 4.75–6.10 (m, 8, $\text{CH}=\text{CH}_2$ et $\text{CH}=\text{CH}$ trans).

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{C}_4\text{H}_9$. (Eb. $70^\circ\text{C}/19\text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.4439; d_4^{20} 0.796. IR (cm^{-1}): 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 3320, 2120 ($\text{HC}\equiv\text{C}$); RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.80–1.10 (m, 3, CH_3); 1.10–1.75 (m, 6, $(\text{CH}_2)_3$); 1.87

(t, 1, $\equiv\text{CH}$); 2.00–2.50 (m, 5, $\text{CH}_2\text{—C}\equiv$, $\text{CH}_2\text{—CH=}$, CH); 4.85–5.30 (m, 2, $\text{CH}_2=$); 5.45–6.15 (m, 1, CH=).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH—CH}(\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2)\text{—C}_6\text{H}_5$. Composé obtenu pur par CPV sur colonne SE 30. n_D^{20} 1.4589. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1956, 840 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.78–1.08 (m, 3, CH_3); 1.10–1.60 (m, 6, $(\text{CH}_2)_3$); 1.90–2.40 (m, 3, $\text{CH}_2\text{—C=}$, CH); 4.46–5.25 (m, 5, $=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$); 5.45–6.15 (m, 1, CH=).

Enyne III

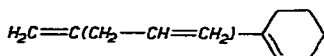
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2)\text{—CH=CH—C}_6\text{H}_5$. (c/t 43/57; Eb. 80–92°C/1 mmHg). La séparation des isomères a été réalisée par CPV sur colonne SE 30.

Isomère cis: n_D^{20} 1.5533. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3090, 1640, 990, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1625 (ép), 895 (ép) ($\text{CH}_2=$); 3060, 1600, 1495, 695 (C_6H_5). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 2.80 (d, 2, $=\text{C—CH}_2\text{—C=}$); 4.80–5.15 (m, 4, $\text{CH}_2=$); 5.40–6.10 (m, 1, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.07 et 6.38 ($\text{CH}=\text{CH}$, 2, J_{AB} cis ≈ 12 Hz); 7.05–7.50 (m, 5, C_6H_5).

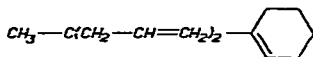
Isomère trans: n_D^{20} 1.5887. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3090, 1640, 995, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1625 (ép.), 890 ($\text{CH}_2=$); 3040, 960 ($\text{CH}=\text{CH trans}$); 3060, 1600, 1490, 755, 690 (C_6H_5). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 3.05 (d, 2, $=\text{C—CH}_2\text{—C=}$); 4.90–5.35 (m, 4, $\text{CH}_2=$); 5.60–6.35 (m, 1, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.57 et 6.78 ($\text{CH}=\text{CH}$, 2, J_{AB} trans ≈ 16 Hz); 7.05–7.50 (m, 5, C_6H_5).

$\text{HC}\equiv\text{C—CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2)\text{—C}_6\text{H}_5$ (87%), $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH—CH}(\text{CH}_2\text{—CH=CH}_2)\text{—C}_6\text{H}_5$ (13%). Eb. 68–72°C/0.5 mmHg. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3310, 2120 ($\text{HC}\equiv\text{C}$); 3080, 1640, 990, 915 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1955, 845 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$); 3040, 1600, 1495, 755, 700 (C_6H_5).

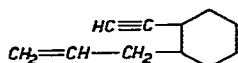
Enyne IV



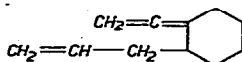
Eb. 91°C/17 mmHg; n_D^{20} 1.5068. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1605, 885 ($\text{CH}_2=$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.45–1.68 (m, 4, CH_2 cycle); 1.92–2.20 (m, 4, $\text{CH}_2\text{—C=}$ cycle); 2.90 (d, 2, $\text{CH}_2\text{—C=}$); 4.65–5.05 (m, 4, $\text{CH}_2=$); 5.40–6.05 (m, 2, CH=).



Eb. 114°C/17 mmHg; n_D^{20} 1.4998. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3080, 1635, 990, 905 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.90 (s, 3, CH_3); 1.45–1.70 (m, 4, CH_2 cycle); 1.85–2.20 (m, 8, $\text{CH}_2\text{—C=}$ cycle, $\text{CH}_2\text{C=}$); 4.60–5.0 (m, 4, $\text{CH}_2=$); 5.15–5.85 (m, 3, CH=)

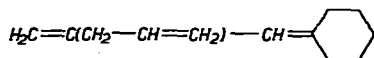


Eb. 90°C/20 mmHg; n_D^{20} 1.4750. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3085, 1640, 995, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 3320, 2120 ($\text{C}\equiv\text{CH}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.0–2.80 (m, 12, CH_2 cycle, CH cycle, $\text{CH}_2\text{C=}$); 1.80 (d, 1, $\text{HC}\equiv$); 4.70–5.10 (m, 2, $\text{CH}_2=$); 5.25–6.00 (m, 1, CH=).

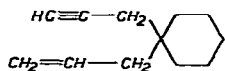


Eb. 92°C/20 mmHg; n_D^{20} 1.5012. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3085, 1640, 995, 905 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1960, 840 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.90–2.60 (m, 11, CH_2 et CH cycle, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 4.40–5.10 (m, 4, $\text{CH}_2=$, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 5.25–5.95 (m, 1, $\text{CH}=\text{C}$).

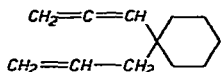
Enyne V



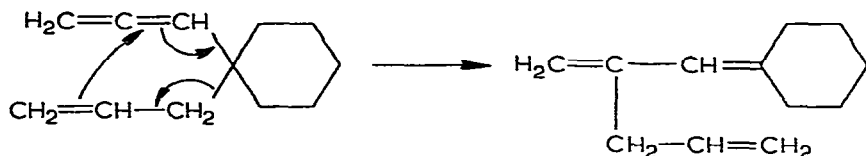
Eb. 96°C/18 mmHg; n_D^{20} 1.4988. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3085, 1640, 990, 905 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1625, 890 ($\text{CH}_2=$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.40–1.75 (m, 6, CH_2 cycle); 1.95–2.45 (m, 4, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ cycle); 2.75 (d, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 4.65–5.20 (m, 4, $\text{CH}_2=$); 5.35–6.10 (m, 2, $\text{CH}=\text{C}$).



Eb. 88°C/14 mmHg; n_D^{20} 1.4805. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3320, 2120 ($\text{HC}\equiv\text{C}$); 3085, 1640, 995, 915 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.40 (s, 10, CH_2 cycle); 1.85 (m, 1, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 2.05–2.25 (m, 4, $\text{CH}_2-\text{C}\equiv$, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 4.80–5.25 (m, 2, $\text{CH}_2=$); 5.40–6.15 (m, 1, $\text{CH}=\text{C}$).



Eb. 90–91°C/14 mmHg. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3080, 1640, 995, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1955, 840 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$). Produit difficile à purifier par CPV préparative, car il s'isomérisé partiellement sur la colonne en



Enyne VI

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Eb. 94°C/65 mmHg; n_D^{20} 1.4701. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3095, 1645, 995, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1630, 895 ($\text{CH}_2=$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.90 (2t, 6, $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 2.05 (2 quart., 4, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 2.70 (d, 2, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 4.65–5.15 (m, 4, $\text{CH}_2=$); 5.30–6.05 (m, 2, $\text{CH}=\text{C}$).

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Eb. 97°C/68 mmHg; n_D^{20} 1.4573. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3320, 2125 ($\text{HC}\equiv\text{C}$); 3090, 1640, 995, 915 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.72 (t, 6, CH_3-CH_2); 1.20 (2 quart., 4, CH_2-CH_3); 1.80 (m, 1, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 1.90–2.05 (m, 4, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$ et $\text{CH}_2-\text{C}\equiv$); 4.75–5.15 (m, 2, $\text{CH}_2=$); 5.25–6.10 (m, 1, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Eb. 99°C/68 mmHg. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3080, 1640, 990, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1960, 840 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$).

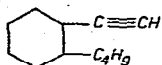
(2) Action de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ sur les énynes I, II, III, IV, V et VI

Enyne II: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$. Eb. 85°C/19 mmHg; n_D^{20} 1.4357; d_4^{20} 0.784. IR

$\nu(\text{cm}^{-1})$: 3320, 2120 ($\text{C}\equiv\text{CH}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.79 (t, 6, CH_3); 1.00–1.70 (m, 12, CH_2); 1.80 (t, 1, $\text{HC}\equiv$); 1.90–2.50 (m, 3, CH , $\text{CH}_2\text{—C}\equiv$).

Enyne III: $\text{HC}\equiv\text{C—CH}_2\text{—CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{—C}_6\text{H}_5$. Eb. $89^\circ\text{C}/2\text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.5053. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3320, 2125 ($\text{HC}\equiv\text{C}$); 3040, 1600, 1495, 755, 695 (C_6H_5). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.82 (t, 3, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$); 1.05–1.50 (m, 6, $\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_3$); 1.75 (m, 1, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 2.25–2.95 (m, 3, $\equiv\text{C—CH}_2\text{—CH}$); 7.15 (s, 5, C_6H_5).

Enyne IV



Eb. $97^\circ\text{C}/20\text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.4658. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3320, 2120 ($\text{HC}\equiv\text{C}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.70–2.30 (m, 18, $\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_3\text{—CH}$, CH_2 cycle); 1.85 (d, 1, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 2.50–2.70 (m, 1, $\text{CH—C}\equiv$).

Remarque: Les produits résultant de l'action de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ sur les énynes V et VI n'ont été obtenus qu'en très faible quantité; leur structure a pu être caractérisée par le spectre IR (bandes correspondant à $\text{HC}\equiv\text{C—}$, pas de bande correspondant à $\text{CH}_2=\text{C=CH}$), mais il n'est pas possible de donner leurs constantes physiques.

(3) Action de $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_2\text{—M}$ sur les énynes II, IV et V

Les isomères *R* et *L* ont tous été séparés par CPV préparative.

Enyne II

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{—CH=CH}_2)\text{—CH=CH—C}_4\text{H}_9$ (*cis* et *trans*). Eb. $90\text{—}91^\circ\text{C}/20\text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.4681. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3090, 1638, 995 et 990, 910 (CH=CH_2); 1605, 887 ($\text{CH}_2=$); 965 (CH=CH trans); 725 (CH=CH cis). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.80–1.05 (m, 3, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$); 1.15 (d, 3, $\text{CH}_3\text{—CH}$); 1.10–1.60 (m, 4, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2$); 1.90–2.30 (m, 2, $\text{CH}_2\text{—CH=CH}$); 3.10 (sext., 1, CH—CH=CH_2); 4.80–5.20 (m, 4, $\text{CH}_2=$); 5.30–6.20 (m, 3, CH=CH et CH=CH_2).

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{—CH=CH—CH}_3)\text{—CH=CH—C}_4\text{H}_9$ (*cis* et *trans*). Eb. $92\text{—}93^\circ\text{C}/19\text{ mmHg}$. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3030, 1645 (CH=CH); 965 (CH=CH trans); 1610, 885, ($\text{CH}_2=$); 725 (CH=CH cis). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.90 (m, 3, $\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_3$); 1.15–1.60 (m, 4, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2$); 1.65 (d, 3, $\text{CH}_3\text{—C=}$); 1.85–2.30 (m, 2, $\text{CH}_2\text{—C=}$); 2.88 (d, 2, $=\text{C—CH}_2\text{—C=}$); 4.85 (s, 2, $\text{CH}_2=\text{C}$); 5.10–6.25 (m, 4, CH=CH).

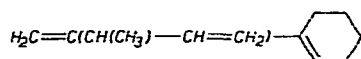
$\text{HC}\equiv\text{C—CH}_2\text{—CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH=CH}_2$. Eb. $85\text{—}86^\circ\text{C}/20\text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.4492. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3320, 2120 ($\text{C}\equiv\text{CH}$); 3095, 1640, 995, 910 (CH=CH_2); RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.92 (m, 3, $\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_3$); 0.98 (d, 3, $\text{CH}_3\text{—CH}$); 1.15–1.60 (m, 7, $(\text{CH}_2)_3\text{—CH}$); 1.80 (t, 1, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 2.05–2.60 (m, 3, $\text{CH}_2\text{—C}\equiv\text{C}$ et CH—C=C); 4.75–5.20 (m, 2, C=CH_2); 5.40–6.05 (m, 1, CH=).

$\text{CH}_2=\text{C=CH—CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH=CH}_2$. Eb. $85\text{—}86^\circ\text{C}/20\text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.4630. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3090, 1640, 995, 910 (CH=CH_2); 1955, 840 ($\text{H}_2\text{C=C=CH}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.90 (m, 3, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$); 1.00 (d, 3, $\text{CH}_3\text{—CH}$); 1.15–1.65 (m, 6, $(\text{CH}_2)_3$); 1.80–2.45 (m, 2, CH—C=C=C et CH—C=C); 4.50–5.15 (m, 5, HC=CH_2 , $\text{CH}_2=\text{C=CH}$); 5.40–6.15 (m, 1, CH=CH_2).

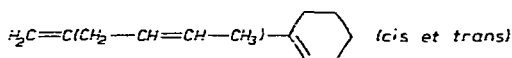
$\text{HC}\equiv\text{C—CH}_2\text{—CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{—CH}_2\text{—CH=CH—CH}_3$. Eb. $86\text{—}88^\circ\text{C}/18\text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.4519. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3320, 2120 ($\text{HC}\equiv\text{C}$); 3020, 1655 faible (CH=CH). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.90 (m, 3, $\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_3$); 1.15–1.55 (m, 7, $(\text{CH}_2)_3\text{—CH}$); 1.63

(d, 3, $\text{CH}_3\text{—C}=\text{C}$); 1.78 (t, 1, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 1.95–2.35 (m, 4, $\text{CH}_2\text{—C}\equiv\text{C}$ et $\text{CH}_2\text{—C}=\text{C}$); 5.10–5.80 (m, 2, $\text{CH}=\text{CH}$).

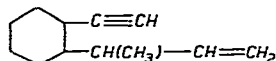
Enyne IV



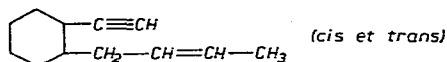
Eb. $106^\circ\text{C}/25\text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.5072. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3085, 1635, 995, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1605, 895 ($\text{CH}_2=$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.08 (d, 3, CH_3); 1.40–1.75 (m, 4, CH_2 cycle); 1.85–2.40 (m, 4, $\text{CH}_2\text{—C}=\text{cycle}$); 3.00 (q, 1, $\text{CH—C}=\text{}$); 4.55–4.98 (m, 4, $\text{CH}_2=$); 5.30–5.95 (m, 2, $\text{CH}=\text{}$).



Eb. $110\text{--}112^\circ\text{C}/20\text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.5108. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3085, 3020, 1630 ($\text{CH}=\text{CH}$); 1600, 900 ($\text{CH}_2=$); 935 ($\text{CH}=\text{CH trans}$); 715 ($\text{CH}=\text{CH cis}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.50–1.70 (m, 7, CH_3 , CH_2 cycle); 1.90–2.30 (m, 4, $\text{CH}_2\text{—C}=\text{cycle}$); 2.70–2.95 (m, 2, $\text{CH}_2\text{—C}=\text{}$); 4.60–4.90 (m, 2, $\text{CH}_2=$); 5.15–5.80 (m, 3, $\text{CH}=\text{CH}$ et $\text{C}=\text{CH cycle}$).

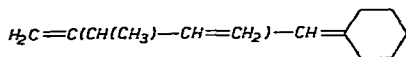


Eb. $91^\circ\text{C}/20\text{ mmHg}$. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3320, 2120 ($\text{HC}\equiv\text{C}$); 3090, 1640, 995, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.92 (d, 3, CH_3); 0.90–2.20 (m, 10, CH_2 et CH cycle , $\text{CH—C}=\text{}$); 1.95 (m, 1, $\text{HC}\equiv$); 2.60–3.00 (m, 1, $\text{CH—C}\equiv$); 4.65–5.95 (m, 3, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

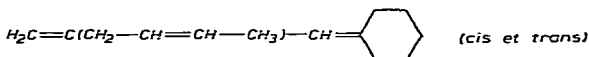


Eb. $94\text{--}95^\circ\text{C}/20\text{ mmHg}$. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3320, 2120 ($\text{HC}\equiv\text{C}$); 3020, 1655 ($\text{CH}=\text{CH}$); 955 ($\text{CH}=\text{CH trans}$); 705 ($\text{CH}=\text{CH cis}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.80–2.75 (m, 12, H cycle , $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$); 1.60 (d, 3, $\text{CH}_3\text{—C}=\text{}$); 1.95 (m, 1, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 5.10–5.60 (m, 2, $\text{CH}=\text{CH}$).

Enyne V

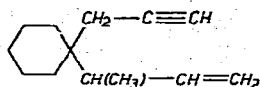


Eb. $103^\circ\text{C}/17\text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.4905. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3090, 1640, 995, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1620, 895 ($\text{CH}_2=$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.10 (d, 3, CH_3); 1.25–1.75 (m, 6, $(\text{CH}_2)_3$ cycle); 1.95–2.50 (m, 4, $\text{CH}_2\text{C}=\text{cycle}$); 2.80 (quint, 1, $=\text{C—CH—C}=\text{}$); 4.60–5.10 (m, 4, $\text{CH}_2=$); 5.45–6.10 (m, 2, $\text{CH}=\text{}$).

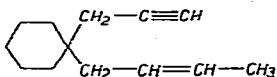


Eb. $105\text{--}106^\circ\text{C}/17\text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.4968. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3080, 3025, 1650 ($\text{CH}=\text{CH}$); 1625, 890 ($\text{CH}_2=$); 965 ($\text{CH}=\text{CH trans}$); 715 ($\text{CH}=\text{CH cis}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.35–1.80 (m, 9, $(\text{CH}_2)_3$ cycle; $\text{CH}_3\text{—C}=\text{}$); 2.00–2.50 (m, 4,

$\text{CH}_2\text{C}=\text{cycle}$); 2.60–2.85 (m, 2, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 4.60–5.00 (m, 2, $\text{CH}_2=\text{}$); 5.25–5.80 (m, 3, $\text{CH}=\text{CH}$ et $\text{CH}=\text{}$).



Eb. 106–107°C/18 mmHg; n_D^{20} 1.4883. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3320, 2115 ($\text{HC}\equiv\text{C}$); 3080, 1645, 995, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.95 (d, 3, CH_3); 1.43 (s, 10, CH_2 cycle); 1.82 (t, 1, $\text{C}\equiv\text{CH}$); 2.22 (d, 2, $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}$); 2.10–2.55 (m, 1, $\text{CH}-\text{C}=\text{}$); 4.80–5.20 (m, 2, $\text{C}=\text{CH}_2$); 5.50–6.10 (m, 1, $\text{CH}=\text{C}$).



(cis et trans)

Eb. 109–110°C/18 mmHg; n_D^{20} 1.4887. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3320, 2120 ($\text{HC}\equiv\text{C}$); 3025, 1660 ($\text{CH}=\text{CH}$); 970 ($\text{CH}=\text{CH}$ trans); 720 ($\text{CH}=\text{CH}$ cis). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.42 (s, 10, CH_2 cycle); 1.65 (d, 3, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$); 1.80 (t, 1, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 2.05–2.25 (m, 4, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ et $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 5.00–5.80 (m, 2, $\text{CH}=\text{CH}$).

(4) Action des organométalliques sur $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OC}_2\text{H}_5$,

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}-\text{OC}_2\text{H}_5$ (cis et trans). Eb. 66–67°C/28 mmHg; n_D^{20} 1.4878. IR (cm^{-1}): 3090, 1640, 995, 915 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1635, 890, ($\text{CH}_2=\text{}$); 935 ($\text{CH}=\text{CH}$ trans); 1180, 1100 (OC_2H_5). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.05 (t, 3, OCH_2-CH_3); 2.65 (2d, 2, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$); 3.52 (quart, 2, OCH_2CH_3); 4.40–6.50 (m, 7, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{}$, $\text{CH}=\text{CH}$).

$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{OC}_2\text{H}_5$ (cis et trans). Eb. 94–96°C/28 mmHg; n_D^{20} 1.4624. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3080, 3010, 1665, 1645, 1640, 995, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$ et $\text{CH}=\text{CH}$); 935 ($\text{CH}=\text{CH}$ trans); 1190, 1110 (OC_2H_5). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.80 (s, 3, CH_3); 1.10 (t, 3, OCH_2CH_3); 1.90 (d, 4, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$); 3.50 (quart, 2, OCH_2CH_3); 4.40–6.15 (m, 8, $\text{CH}=\text{CH}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2$. Eb. 50°C/15 mmHg; n_D^{20} 1.4542. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3320, 2130 ($\text{HC}\equiv\text{C}$); 3090, 1640, 995, 915 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.62 (sext, 1, CH); 1.75 (m, 1, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 1.85–2.25 (m, 6, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$ et $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{}$); 4.60–5.15 (m, 4, $\text{CH}_2=\text{}$); 5.25–6.00 (m, 2, $\text{CH}=\text{}$).

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2$. Eb. 52°C/15 mmHg; n_D^{20} 1.4750. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3090, 1640, 990, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1955, 840 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.95–2.15 (m, 5, $\text{CH}-\text{C}=\text{}$ et $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$); 4.45–5.10 (m, 7, $\text{CH}_2=\text{C}$ et $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$); 5.30–5.95 (m, 2, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$. Eb. 83°C/14 mmHg; n_D^{20} 1.4364. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3330, 2125 ($\text{HC}\equiv\text{C}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 0.78 (t, 6, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-$); 1.05–1.45 (m, 13, CH et $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$); 1.65 (m, 1, $\text{CH}\equiv\text{C}$); 1.95–2.15 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{}$).

$\text{CH}_2=\text{C}[\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2]-\text{CH}=\text{CH}-\text{OC}_2\text{H}_5$ (cis et trans). Eb. 80–81°C/20 mmHg; n_D^{20} 1.4760. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3090, 1655 (ép.), 1650 (ép.), 990, 915 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1635, 890 ($\text{CH}_2=\text{}$); 935 ($\text{CH}=\text{CH}$ trans); 1180, 1100 (OC_2H_5). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.18 (d, 3, CH_3); 1.25 (t, 3, OCH_2CH_3); 2.95 (m, 1, CH_3-CH); 3.22 (quart, 2, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 4.50–6.70 (m, 7, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{}$ et $\text{CH}=\text{CH}$).

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2)_2$. Isolé par CPV préparative sur Carbowax à partir d'un mélange, Eb. 80–82°C/22 mmHg; formé de: *RR* acétyléni-

que (80); *RR* allénique (10); *RL* acétylénique (10); n_D^{20} 1.4668. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3320, 2120 ($\text{HC}\equiv\text{C}$); 3090, 1640, 995, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.05 (d, 6, CH_3); 1.42 (quint., 1, CH (crotyle)); 1.80 (m, 1, $\text{HC}\equiv$); 2.15 (2d, 2, $\text{CH}_2-\text{C}\equiv$); 2.20–2.75 (m, 2, $\text{CH}-\text{C}\equiv$); 4.60–5.25 (m, 4, $\text{CH}_2=\text{C}$); 5.50–6.15 (m, 2, $\text{CH}=\text{}$).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2)_2$. Isolé à partir du mélange précédent. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3090, 1640, 995, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1960, 840 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.05 (d, 6, CH_3); 1.42 (quint., 1, CH (crotyle)); 2.20–2.75 (m, 2, $\text{CH}-\text{C}\equiv$); 4.60–5.25 (m, 7, $\text{CH}_2=\text{C}$, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$); 5.50–6.15 (m, 2, $\text{CH}=\text{}$).

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$. Isolé à partir du mélange précédent. IR $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3325, 2120 ($\text{HC}\equiv\text{C}$); 3090, 1640, 995, 915 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 965 ($\text{CH}=\text{CH}$ *trans*). RMN (CCl_4 , $\delta(\text{ppm})$): 1.02 (d, 3, CH_3); 1.30–1.90 (m, 1, CH (crotyle)); 1.63 (d, 3, $\text{CH}_3-\text{C}\equiv$); 1.80 (m, 1, $\text{HC}\equiv\text{C}$); 2.00–2.60 (m, 5, $\text{CH}-\text{C}\equiv$, $\text{CH}_2-\text{C}\equiv$, $\text{CH}_2-\text{C}\equiv$); 4.75–6.20 (m, 5, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CH}$).

Bibliographie

- 1 G. Courtois, B. Mauzé, et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 309 et réf. incluses.
- 2 F. Bernadou, B. Mauzé et L. Miginiac, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 276 (1973) 1645; F. Bernadou, Thèse de Doctorat, Poitiers, 1976.
- 3 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 974; *Ann. Chim.*, 13 (1956) 161.
- 4 W.G. Young, J.F. Lane, A. Loshokoff et S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59 (1937) 2441.
- 5 J.J. Eisch et A.M. Jacobs, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2145.
- 6 Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 4156.
- 7 H. Gilman, F.W. Moore et O. Baine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2479.
- 8 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971.
- 9 M. Apparu et R. Glenat, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 1113.
- 10 R. Mornet et L. Gouin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 206.
- 11 J.C. Hamlet, H.B. Henbest et E.R.H. Jones, *J. Chem. Soc.*, (1951) 2653.
- 12 S.R. Landor, A.N. Patel, P.F. Whiter et P.M. Greaves, *J. Chem. Soc. (C)*, (1966) 1223.
- 13 J.K. Crandall, D.J. Keyton et J. Kohne, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 3655.
- 14 B. Mauzé, résultats inédits.