

- [9] *J. Beck, H. Gerlach, V. Prelog & W. Voser*, *Helv.* **45**, 620 (1962).
- [10] *J. H. Prestegard & Sunney I. Chan*, *Biochemistry* **8**, 3921 (1969); *J. H. Prestegard & Sunney I. Chan*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 4440 (1970); *M. Ohnishi & D. W. Urry*, *Biochem. biophys. Res. Commun.* **36**, 194 (1969); *D. H. Haynes, A. Kowalsky & B. C. Pressman*, *J. Biol. Chem.* **244**, 502 (1969); *M. M. Shemyakin, Yu. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov, V. K. Antonov, E. I. Vinogradova, A. M. Shkyrob, G. G. Malenkov, A. V. Evstratov, I. A. Laine, E. I. Melnik & I. D. Ryabov*, *J. Memb. Biol.* **1**, 402 (1969); *D. H. Haynes*, *FEBS Letters* **20**, 221 (1972).
- [11] *D. H. Haynes, B. C. Pressman & A. Kowalsky*, *Biochem.* **10**, 852 (1971).
- [12] *M. Ohnishi, M.-C. Fedarko, J. D. Baldeschwieler & L. F. Johnson*, *Biochem. biophys. Res. Commun.* **46**, 312 (1972).
- [13] *D. M. Grani & E. G. Paul*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2984 (1964).
- [14] *T. D. Brown*, *Ph. D. Thesis*, University of Utah, Salt Lake City, Utah, 1967, S. 34; *W. J. Horsley & H. Sternlicht*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 3738 (1968).
- [15] *C. C. Hinckley*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 5160 (1969).
- [16] *H. Gerlach & V. Prelog*, *Liebigs Ann. Chem.* **669**, 121 (1963); *H. Gerlach & E. Huber*, *Helv.* **50**, 2087 (1967).
- [17] *J. B. Stothers & P. C. Lauterbur*, *Can. J. Chemistry* **42**, 1563 (1964).
- [18] *B. T. Kilbourn, J. D. Dunitz, L. A. R. Pioda & W. Simon*, *J. Mol. Biol.* **30**, 559 (1967).
- [19] *M. Pinkerton, L. K. Steinrauf & P. Dawkins*, *Biochem. biophys. Res. Commun.* **35**, 512 (1969).
- [20] *E. Pretsch & W. Simon*, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [21] *Lavinia A. R. Pioda, H. A. Wachter, R. E. Dohner & W. Simon*, *Helv.* **50**, 1373 (1967).
- [22] *V. M. Goldschmidt*, *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I., Mat.-Naturvis. Kl.* (1926).

112. Poly-aminoalkylation d'amines, en solution aqueuse ou aquo-alcoolique, à l'aide d'acides amino-2-alkylsulfuriques par Joseph Rabinowitz¹⁾

Laboratoires de Recherches, Département des Colorants et Produits Chimiques,
SANDOZ S.A., 4002 Bâle

(29 II 72)

Summary. Alkali stable primary and secondary amines (of the types $H_2NCH_2CH_2OPO_3Na_2$, H_2NCH_2COONa , $H_2NCH_2CH_2OH$, $H_3CNHCH_2CH_2OH$, etc.) heated with n mole-equiv. of a 2-amino-1-alkylsulfuric acid in aqueous solution, in the presence of $2n$ mole-equiv. of NaOH, give rise to a mixture of poly-aminoalkylated derivatives with an average degree of aminoalkylation close to n . If the amine is insoluble in water, a mixture of water + an alcohol can be used. In the case of N-methylaminoethylsulfuric acid, the reaction is carried out in a closed vessel since the intermediate N-methylaziridine boils at $27,5^\circ$ under normal pressure.

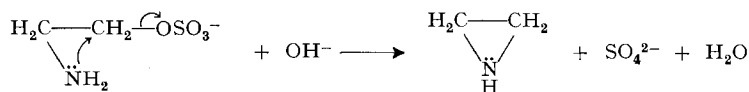
These polyaminoalkyl derivatives are capable of being acylated, alkylated, and cyclized. Some stearylated products are described.

La fixation, sur une fonction amine (primaire ou secondaire), d'une chaîne linéaire de structure $(CH_2-CHR'-NH)_nH$ en se servant d'éthylène-imines (aziridines), a déjà fait l'objet de nombreux travaux [1].

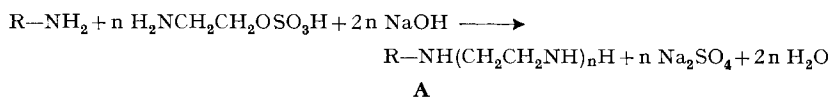
Un des procédés industriels de fabrication de l'éthylène-imine consiste à chauffer l'acide aminoéthylsulfurique dans NaOH conc. et à distiller l'imine formée. Or, nous

¹⁾ Adresse actuelle: 20, rue Dancet, 1205 Genève.

savons qu'au dessus du pH $\sim 9,5$, la vitesse de formation de l'imine dépend très peu de la concentration en ions OH^- (réaction du type $\text{S}_{\text{N}1}$) [2]:



L'éthylène-imine et ses homologues étant extrêmement toxiques, il nous a paru avantageux de ne pas les isoler mais de les faire réagir en les préparant *in situ*; à cet effet on chauffe l'amine à aminoalkyler en solution aqueuse ou aquo-alcoolique avec l'acide aminoalkylsulfurique en présence de 2 mole-équiv. de NaOH nécessaires pour transformer le monoester sulfurique en imine, selon l'équation suivante formulée pour le cas le plus simple:



A étant un mélange dont n est le degré moyen d'aminométhylation.

L'éthylène-imine est ainsi consommée au fur et à mesure de sa formation et on isole facilement le produit de poly-aminoalkylation, après élimination du sulfate de sodium. Ce procédé est extrêmement simple: on prépare d'abord dans le ballon n moles d'acide aminoalkylsulfurique d'une façon que nous avons déjà décrite [2] (neutralisation de n moles d'aminoalcool par n moles de H_2SO_4 conc. et chauffage sous vide de l'hydrogénosulfate formé); puis, on introduit dans le ballon une solution aqueuse ou aquo-alcoolique d'1 mole de RNH_2 et 2n moles de NaOH et chauffe le tout à reflux pendant le temps nécessaire. Toutefois, cette méthode de poly-aminoalkylation n'est applicable qu'à des composés à fonction amine primaire (ou secondaire) stables en milieu alcalin.

Comme amines à polyaminoalkyler nous avons choisi l'acide aminoéthylphosphorique (les monoesters aminoalkyliques des acides du P pentavalent sont très stables en milieu alcalin), la glycine, l'ainoéthanol, le N-méthyl-aminoéthanol et l'aino-1-propanol-2. Comme précurseurs d'aziridines, nous avons mis en oeuvre les acides aminoéthyl- et N-méthyl-aminoéthyl-sulfuriques ainsi que l'acide amino-2-méthyl-1-éthyl-sulfurique. Dans le cas de l'acide N-méthyl-aminoéthylsulfurique, on travaille de préférence en vase clos car la N-méthylaziridine intermédiaire bout à $27,5^\circ$ sous pression atmosphérique.

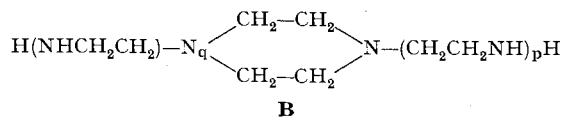
Le rendement de cette réaction étant toujours presque quantitatif, le degré moyen d'aminométhylation est en principe égal au nombre n de moles d'acide aminoalkyl-sulfurique utilisés par mole d'amine.

Comme l'on pouvait s'y attendre, le produit de réaction est toujours un mélange de dérivés de degré variable d'aminométhylation; on peut séparer les composants de ce mélange selon les cas par distillation fractionnée ou par des techniques chromatographiques. On détermine facilement le degré moyen d'aminométhylation, n, soit à l'aide de l'analyse centésimale (pour les dérivés d'amines oxygénées augmentation de la teneur en C et en N et diminution de la teneur en O) soit, pour les dérivés d'aminoalcools, à l'aide de la RMN. En effet, on distingue facilement les signaux des protons CH_2N (δ entre 2,5 et 3,0 ppm) de ceux des protons CH_2O (δ entre 3,5 et 4,0

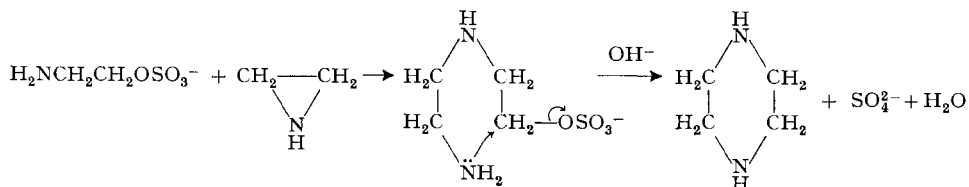
ppm) des dérivés aminoalkylés obtenus; l'intégration des signaux de ces protons permet de déduire le degré moyen d'aminoalkylation (voir exemple plus loin). La mesure du nombre de protons échangeables (NH et OH) contre des deutérons par rapport aux 2 protons CH_2O (non échangeables) permet également de calculer n ; en effet, chaque molécule d'aziridine fixée apporte un proton échangeable supplémentaire. Cette dernière variante (H échangeable) de mesurer n ne s'applique, bien entendu, que dans le cas où l'azote des aziridines intermédiaires n'est pas substitué. On peut déterminer le poids moléculaire des divers constituants du mélange aussi par spectroscopie de masse, lorsque les constituants sont suffisamment volatils.

Dans le cas de la réaction de l'aminoéthanol avec 3 mole-équiv. d'acide aminoéthylsulfurique (voir réaction formulée plus haut, n étant égal à 3 et $\text{R} = \text{HOCH}_2\text{CH}_2$), nous avons fractionné par distillation sous vide le mélange de produits poly-aminoéthylés et nous avons séparé 6 fractions (voir tableau 1). Les analyses centésimales (v. tableau 1) et les spectres de RMN. et de masse permettent de tirer les conclusions suivantes: la fraction I est constituée essentiellement d'eau et d'aminoéthanol; en effet le spectre de RMN. dans CDCl_3 et D_2O respectivement (avec le tétraméthylsilane comme référence interne) montre 2 protons CH_2O (triplet (D_2O) $\delta = 3,62$ ppm, $J = 5,5$ Hz) et 10 H échangeables (3 de l'aminoéthanol et les autres de H_2O). Le spectre de masse montre des pics à m/e 18, 30, 44, 61, 75, 86, 99, 104, 113, 126, 129, 141, 143 (les derniers de faible intensité) correspondant à l'aminoéthanol (61, $n = 0$), au produit avec $n = 1$ (104) et vraisemblablement à des fragments du produit avec $n = 2$ (147), ces deux derniers produits étant présents en très faible proportion. La fraction II est constituée essentiellement d'aminoéthanol (**A**, $n = 0$) avec encore une très faible proportion d'eau et un peu de **A** ($n = 1$) et **A** ($n = 2$); en effet, les spectres de RMN. (dans CDCl_3 et D_2O respectivement) montrent 2 protons CH_2O , 2,1 protons CH_2N et 3,1 protons échangeables; dans le spectre de masse on trouve les mêmes pics que dans celui de la fraction I mais ceux correspondants aux ions de m/e supérieurs sont plus intenses et l'analyse centésimale correspond approximativement à l'aminoéthanol. La fraction III comporte essentiellement **A** ($n = 1$) et peu de **A** ($n = 2$); les spectres de RMN. (dans CDCl_3 et D_2O respectivement) présentent 2 protons CH_2O (quadruplet, $\delta = 3,65$ ppm, $J = 5,5$ Hz), 6 protons CH_2N (multiplet $\delta = 2,25$ à 2,80 ppm) et 4 protons échangeables (NH_2 , NH et OH); le spectre de masse montre les mêmes pics que sous II mais les pics de m/e élevés sont beaucoup plus intenses, particulièrement ceux correspondants à **A** ($n = 1$), et ceux correspondants à **A** ($n = 0$) sont beaucoup plus faibles; l'analyse centésimale se rapproche des valeurs pour **A** ($n = 1$). La fraction IV comporte principalement beaucoup de **A** ($n = 2$), à côté de peu de **A** ($n = 1$), **A** ($n = 3$) et **A** ($n = 4$). Les spectres de RMN. (CDCl_3 et D_2O) donnent 2 protons CH_2O (triplet, $\delta = 3,70$, $J = 5,5$ Hz) pour 10 protons CH_2N (multiplet, $\delta = 2,45$ à 2,85) et 5 protons échangeables (OH, $2 \times \text{NH}$ et NH_2) correspondant à **A** ($n = 2$); le spectre de masse présente des pics nettement décelables jusqu'à m/e 198, soit des pics 117, 142, 145 de forte intensité et 112, 125, 130, 138, 140, 148, 173, 185, 198 d'intensité moindre; cela permet d'établir que cette fraction possède des composantes **A** avec $n = 4$ au maximum. La fraction V est composée de beaucoup de produit **A** avec $n = 3$ et $n = 4$ et dans une moindre mesure avec $n = 5$ et $n = 6$: les spectres de RMN. (CDCl_3 et D_2O) laissent apparaître 2 protons CH_2O (triplet (D_2O) $\delta = 3,70$, $J = 5,5$ Hz), 16 protons CH_2N (multiplet $\delta = 2,3$ à 2,9) et

6,3 H échangeables, ce qui correspond bien à un mélange comportant surtout **A** ($n=3$) et **A** ($n=4$). Le spectre de masse montre des pics nets avec m/e jusqu'à 282, ce qui permet de déduire que cette fraction comporte des composés **A** avec n jusqu'à 6. La fraction VI contient des produits **A** avec n jusqu'à 10 et aussi des produits de condensation **B**, soit des pipérazines. En effet, le spectre de masse laisse apparaître des pics nets avec $m/e \sim 400$, ce qui laisse supposer des molécules **A** avec n jusqu'à 9.



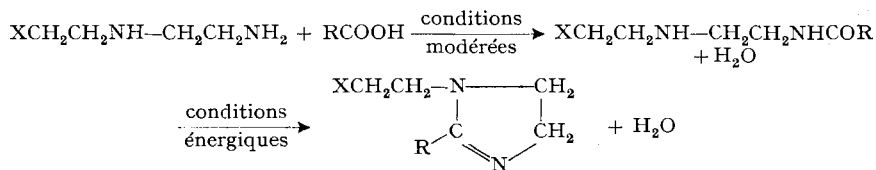
La faible teneur en oxygène (2,2%), fait penser à une élimination d'eau (entre OH et NH) donnant le cycle pipérazinique. Ceci est corroboré par le fait que les spectres de RMN. (dans CDCl_3 et D_2O) laissent apparaître des signaux correspondant à des protons CH_2N ($\delta = 2,3$ à $2,9$ ppm) tandis qu'il n'y a presque plus de protons CH_2O ($\delta = 3,7$ env.). De même, la diminution du nombre de protons échangeables, soit 4 protons sur 14 protons CH_2N (dans la fraction V:6 sur 16) montre qu'il y a eu en partie condensation avec élimination de H_2O (protons échangeables de NH et de OH). Il peut s'agir là d'une déshydratation thermique survenue pendant la distillation. La formation d'une faible proportion de pipérazine et, d'une façon subséquente, de pipérazines polyaminoalkylées pourrait s'expliquer aussi par la réaction suivante:



Une partie de l'acide aminoéthylsulfurique, non encore transformée en éthylèneimine, pourrait réagir avec cette dernière, réaction suivie d'élimination du reste sulfate par le groupement amino primaire pour donner le cycle pipérazinique.

Les mélanges de dérivés polyaminoalkylés obtenus peuvent être utilisés tels quels dans des réactions d'acylation (v. exemples dans la partie exp.), d'alkylation, d'addition et de cyclisation. Vu le nombre élevé de fonctions amino à disposition (nous avons préparé des produits polyaminoalkylés avec $n = 3$ à 6), on peut non seulement varier les proportions mais également effectuer deux ou trois de ces dernières opérations (simultanément ou successivement) sur le même mélange.

Comme dans le cas des α,β -diamines, on prendra soin de ne pas effectuer les acylations dans des conditions trop énergiques, à moins que l'on ne désire obtenir des dérivés cycliques imidazoliniques selon:



Si X ou R contiennent en plus d'autres groupements fonctionnels (par ex.: OH, OPO_3Na_2 , COONa , etc.), ces réactions peuvent devenir encore plus complexes.

Les produits polyaminoalkylés obtenus par la méthode décrite peuvent donc servir comme matières de départ pour de très nombreuses synthèses conduisant à des dérivés d'intérêt industriel. Cette méthode de polyaminoalkylation ne se limite pas aux exemples cités, mais peut s'appliquer à tout composé à fonction amino primaire (ou secondaire), stable en milieu alcalin.

Partie expérimentale

1. *Produits de départ.* Les aminoalcools utilisés (aminoéthanol, amino-1-propanol-2 et N-méthylaminoéthanol) ainsi que la N-octadécyltriméthylènediamine sont des produits commerciaux. Les acides amino-2-éthyl-, N-méthyl-amino-2-éthyl-sulfuriques et l'acide amino-2-méthyl-1-éthylsulfurique ont été obtenus par des procédés déjà décrits [2]. L'acide amino-2-éthylphosphorique a été préparé par réaction entre aminoéthanol et acide polyphosphorique [3].

2. *Vitesse de réaction des acides amino-2-éthyl-, N-méthylamino-2-éthyl- et amino-2-méthyl-1-éthyl-sulfuriques en milieu NaOH 1 N.* Le temps de demi-transformation de ces acides en solution 0,1 M à pH > 9,5 est de l'ordre de 20 min. pour l'acide N-méthylamino-2-éthylsulfurique, 1 h pour l'acide amino-2-méthyl-1-éthylsulfurique et 3 h pour l'acide amino-2-éthylsulfurique [2]. Mais comme la réactivité des aziridines substituées est plus faible que celle de l'aziridine il est nécessaire, pour la polyaminoalkylation décrite sous 3., de chauffer pendant le même temps dans les 3 cas.

3. *Polyaminoalkylation d'amines à l'aide d'acides amino-2-alkylsulfuriques.* Dans un ballon à 3 cols muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à robinet, on introduit n moles d'acide aminoalkylsulfurique puis une solution aqueuse contenant 1 mole d'amine à aminoalkyler et la quantité calculée de NaOH (on obtient généralement un volume d'environ 300–400 ml). On porte lentement le contenu du ballon à ébullition, sous bonne agitation et maintient l'ébullition pendant le temps voulu (v. tableau 2). Pendant l'opération, il se forme progressivement un précipité de sulfate de sodium. L'opération terminée, on introduit dans le ballon du charbon animal, chauffe le tout 1 h à reflux et filtre. Le filtrat est concentré à demi-volume sous vide, puis additionné d'assez d'alcool (1 volume environ) pour une précipitation complète du sulfate de sodium. On filtre et vérifie qu'une prise du filtrat ne contient plus d'ions sulfate. On évapore alors le filtrat à sec sous vide et sèche le résidu (solide ou liquide visqueux) sous vide. On obtient ainsi avec de très bons rendements un mélange de dérivés polyaminoalkylés de degré moyen d'aminoalkylation très proche, en général, de la valeur de n indiquée dans le tableau 2. Lorsqu'on prépare l'acide aminoalkylsulfurique dans le ballon même de la réaction selon [2] et continue l'opération comme ci-haut (sans purifier l'acide aminoalkylsulfurique), les rendements sont toujours bons (moindres que plus haut), mais le degré d'aminoalkylation est, bien entendu, inférieur au précédent (assez égal dans le cas de l'acide amino-2-éthylsulfurique).

Les essais effectués, les produits obtenus ainsi que les analyses figurent dans le tableau 2.

Dans le cas de l'acide N-méthylamino-2-éthylsulfurique, on travaille en autoclave afin d'éviter un dégagement de N-méthylaziridine (p. éb. 27,5°) pendant l'opération.

4. *Acylation des dérivés obtenus sous 3 par des acides gras supérieurs.* 1 mole de produit polyaminoalkylé de degré d'aminoalkylation moyen n, est fondu avec 1 à n²) moles d'acide stéarique (ou d'un autre acide) à température aussi basse que possible (généralement 80–140°) et sous agitation convenable. On fait alors graduellement le vide dans le ballon et continue l'opération (3 à 5 h généralement) à 120–140°, sous vide, jusqu'à perte de 1 à n moles d'eau de réaction. On laisse ensuite refroidir la masse qui, en générale, se solidifie. On obtient ainsi des mélanges de dérivés acylés, présentant à l'infra-rouge la bande d'absorption du groupement C=O des amides, mais que nous n'avons pas cherché à séparer. Les dérivés contenant une fonction OPO_3Na_2 ou COONa sont souvent solubles dans l'eau. Dans le tableau 3, figurent quelques exemples de ces produits.

²) Ceci dans le cas où il s'agit de dérivés provenant d'amine primaire et d'aziridine non substituée à l'azote; dans le cas d'amine primaire et d'aziridine N-substituée on emploie 1 à 2 moles d'acide stéarique ou autre.

Tableau 2. Aminoalkylation de dérivés à fonction amine primaire R-NH₂ par des acides amino-2-alkylsulfuriques, en solution aqueuse, n étant le degré d' aminoalkylation

R-NH ₂ Formule	g (mole)	Agent d' aminoalkylation		NaOH g (mole)	Durée de la chauffe à reflux h	Produit polyaminoalkylé obtenu								
		R	R'			g	%	C	H	N	P	Na	n	
H ₂ NCH ₂ CH ₂ OPO ₃ H ₂	28,2 (0,2)	H	H	169,2 (1,2)	112 (2,8)	41	85	82	32,7	10,0	18,6	6,1	8,9%	~6
H ₂ NCH ₂ CH ₂ OPO ₃ H ₂	423 (3,0)	H	H	1410 (10)	1040(26)	39	1008	88	27,0	8,1	15,2	8,7	15,4%	~3
H ₂ NCH ₂ CH ₂ OPO ₃ H ₂	28,2 (0,2)	H	CH ₃	155 (1,0)	96 (2,4)	70	99	95	39,6	9,1	16,8	6,0	9,2%	~5
H ₂ NCH ₂ CH ₂ OPO ₃ H ₂	14,1 (0,1)	CH ₃	H	77,5 (0,5)	48 (1,2)	22 ^{a)}	38,8	70	40,0	10,6	15,9	7,7%	6,8%	~3,7
H ₂ NCH ₂ COOH	15,0 (0,2)	H	H	141 (1,0)	88 (2,2)	43	62	90	42,6	10,0	24,9		6,8%	~5
H ₂ NCH ₂ COOH	15,0 (0,2)	H	CH ₃	155 (1,0)	88 (2,2)	43	65	85	48,8	9,8	21,3		6,5%	~4,3
H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	12,2 (0,2)	H	H	84,6 (0,6)	48 (1,2)	68	32	85	50,1	12,8	27,2%			~3
H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	203 (3,33)	H	H	1410 (10)	800(20)	39	651	95	voir tableau 1					~5
H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	12,2 (0,2)	H	CH ₃	155 (1,0)	80 (2,0)	70	66	90	55,6	12,4	22,2%			~3,7
H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	6,1 (0,1)	CH ₃	H	77,5 (0,5)	40 (1,0)	22 ^{a)}	35	75	46,3	11,7	20,1%			~5
H ₂ NCH ₂ CHOHCH ₃	7,5 (0,1)	H	H	70,5 (0,5)	40 (1,0)	67	28	90	50,0	12,2	27,2%			~5
H ₂ NCH ₂ CHOHCH ₃	7,5 (0,1)	H	CH ₃	77,5 (0,5)	40 (1,0)	67	32	85	57,7	14,7	22,9%			~5
H ₂ NCH ₂ CH ₂ NHC ₁₈ H ₃₇	32,6 (0,1)	H	H	35,2 (0,25)	20 (0,5)	39	39,2		72,9	13,5	10,5%			~2

a) Réaction effectuée à 100° en autoclave.

b) Réaction effectuée en milieu eau + propanol-2.

Tableau 3. Acylation, par l'acide stéarique, de quelques dérivés polyaminoalkylés (voir tableau 2)

Dérivé polyaminoalkylé	Acide stéarique		Température et durée de chauffe sous 10-20 Torr		Dérivé acylé obtenu					
	g	g	°C	h	g	C	H	N	P	Na
H(HNCH ₂ CH ₂) ₆ NHCH ₂ CH ₂ OPO ₃ Na ₂	20	11	140	5	30	50,7	9,4	11,1	4,6	6,0%
H(HNCH ₂ CH ₂) ₃ NHCH ₂ COONa	16	13,5	130-140	6	27,5	61,5	11,2	14,8		3,3%
H(HNCH ₂ CH(CH ₃) ₄) ₃ NHCH ₂ COONa	20	13,5	140 puis 110	6	30	61,7	11,0	13,3		3,1%
H(HNCH ₂ CH(CH ₃) ₃) ₃ NHCH ₂ CH ₂ OH	15	30	145-120	8	42,8	71,0	12,8	7,1		%

a) L'oxygène ne peut pas être calculé par différence, car nous n'avons déterminé ni l'eau de cristallisation, ni les impuretés inorganiques.

Tableau 1. *Distillation fractionnée, sous 15 Torr, de 602 g de produit de la réaction de l'ainoéthanol avec 3 équiv. d'acide aminoéthylsulfurique et 6 équiv. de NaOH*

Fraction	p.éb./15 Torr °C	Quantité		Analyses centésimales				Composition du mélange HOCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂ CH ₂ NH) _n H
		g	%	C	H	N	O ^{a)}	
I	35–65	38	6,3	22,3	11,5	10,7	55,5%	H ₂ O, HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ + très peu de produits à n = 1 et 2
II	65–91	87	14,4	38,5	11,6	22,9	27,0%	HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ + davantage de produits à n = 1 et 2, peu d'eau
III	91–148	116	19,2	46,5	11,7	26,5	15,3%	Beaucoup de produit à n = 1 et peu à n = 2
IV	148–208	144	23,9	48,8	11,8	28,0	11,4%	Peu de produit à n = 1, beaucoup à n = 2, peu à n = 3 et 4
V	208–230	106	17,6	51,3	11,7	29,9	7,1%	Beaucoup de produit à n = 3 et 4, peu à n = 5 et 6
VI	230–295	96	15,9	55,3	11,1	31,4	2,2%	Produits à n jusqu'à 9 et davantage, accompagnés très probablement de dérivés pipéraziniques
Résidu (solide)	–	15	2,4					

^{a)} La teneur en oxygène a été calculée par différence.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Vol. 3, p. 143, Urban & Schwarzenberg, München-Berlin, 1953.
 [2] E. Cherbuliez, C. Chapalay, Sl. Čolak-Antić, J. Marszalek, L. Vallet & J. Rabinowitz, *Helv.* 47, 2106 (1964).
 [3] E. Cherbuliez & J. Rabinowitz, *Helv.* 41, 1168 (1958).

113. Allyl-Aluminium Compounds

by A. Stefani and P. Pino

Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(20. III. 72)

Summary. The preparation of aluminium derivatives containing allyl or methallyl groups is reported. Their reactivity and physical properties are discussed.

Allyl-aluminium compounds have been investigated in solution¹⁾ and although the etherates of allyl-, methallyl-, and crotyl-aluminium seem to be stable at room temperature [2], no pure allyl-aluminium has been isolated as yet.

During an investigation on the preparation of 1,3-dialuminium alkanes [3], we carried out redistribution reactions of trimethyl-aluminium with *tris*-allyl-boron,

¹⁾ For a comprehensive review see [1a].