

Journal of Organometallic Chemistry, 198 (1980) 1–14
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SYNTHESE UNIVOQUE D'AMINES TERTIAIRES INSATUREES PAR VOIE ORGANOMETALLIQUE A PARTIR DE *gem*-AMINOETHERS

G. COURTOIS, M. HARAMA et L. MIGINIAC

Laboratoire de Synthèse Organique, Groupe de Recherches de Chimie Organique, Université de Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)

(Reçu le 7 avril 1980)

Summary

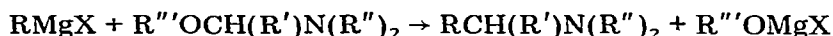
In this work, the best methods for preparing unequivocally and in good yields β -acetylenic, α -allenic and β -ethylenic tertiary amines have been evaluated.

Résumé

Une étude systématique permet de déterminer la meilleure méthode pour préparer, de manière univoque et avec de bons rendements, des amines tertiaires β -acétyléniques, α -alléniques et β -éthyléniques.

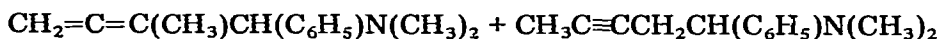
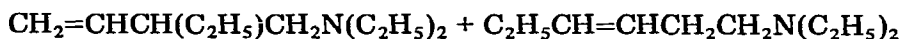
Introduction

Les magnésiens (R = alkyle, vinyle, phényle, allyle) agissent sur les *gem*-aminoéthers (R' = H, C₆H₅, R'' = alkyle, phényle) pour conduire, généralement avec de bons rendements, à des amines tertiaires [1–9]:



De même, l'emploi des zinciques dans cette réaction permet d'accéder dans de bonnes conditions à de telles amines [9–12].

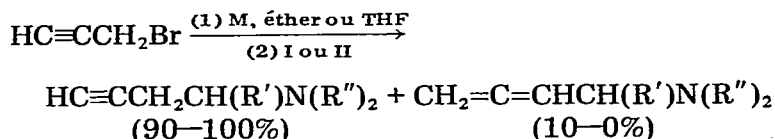
Cependant, l'examen des résultats obtenus lors de l'emploi d'organométalliques dérivant d'halogénures α -insaturés montre, en général, la formation de mélanges d'amines isomères, ce qui diminue alors considérablement l'intérêt en synthèse d'une telle réaction [9–11]:



Le but de ce travail est de mettre au point, par une étude systématique des facteurs conditionnant la réaction entre ces organométalliques et les *gem*-aminoethers: $C_4H_9O-CH_2-N(C_2H_5)_2$ (I) et $C_4H_9O-CH(C_6H_5)-N(CH_3)_2$ (II), la synthèse univoque d'amines tertiaires β -acétyléniques, α -alléniques et β -éthyléniques appartenant aux six types structuraux suivants: $HC\equiv CCH_2CH(R')N(R'')_2$, $CH_2=C=C(R)CH(R')N(R'')_2$, $CH_2=CHCH(R)CH(R')N(R'')_2$, $RC\equiv CCH_2CH(R')N(R'')_2$, $RCH=CHCH_2CH(R')N(R'')_2$ (E) et $RCH=CHCH_2CH(R')N(R'')_2$ (Z).

(1) Synthèse univoque d'amines tertiaires β -acétyléniques vraies: $HC\equiv CCH_2CH(R')N(R'')_2$

Dans des conditions réactionnelles usuelles, l'action sur le *gem*-aminoéther (I), du magnésien, du zincique et de l'aluminique dérivant du bromure de propargyle, conduit avec de bons rendements à l'amine β -acétylénique pure (Tableau 1); avec le *gem*-aminoéther II, l'amine β -acétylénique est le produit largement majoritaire ($\geq 90\%$) et elle peut être obtenue pure par distillation fractionnée:



Des résultats analogues ont été observés lors de l'action des organométalliques dérivant du bromo-3 butyne-1 sur les *gem*-aminoéthers I et II [10,11] et lors de l'action du zincique dérivant du bromure de propargyle sur un *gem*-aminoester [13].

TABLEAU 1

ACTION DES ORGANOMÉTALLIQUES DÉRIVANT DU BROMURE DE PROPARGYLE SUR LES *gem*-AMINOÉTERS

<i>gem</i> -Amino éther	Organométallique	Conditions	Rdt total (%)	III (%) ^a	IV (%) ^b
I	M = Mg	éther, 0°C, 15 h, 20°C	65	100	0
		THF, 0°C, 15 h, 20°C	60	100	0
I	M = Zn	THF, 0°C, 15 h, 20°C	60	100	0
		M = Al	éther, 0°C, 15 h, 20°C	50	100
			THF, 0°C, 15 h, 20°C	60	100
				V (%) ^c	VI (%) ^d
II	M = Mg	éther, 0°C, 15 h, 20°C	80	95	5
II	M = Zn [10]	THF, 0°C, 15 h, 10°C	42	90	10
II	M = Al	THF, 0°C, 15 h, 20°C	62	98	2

^a III: $HC\equiv CCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$.

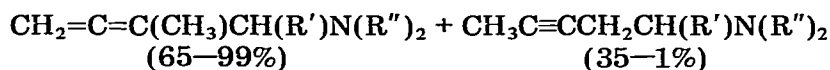
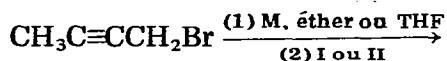
^b IV: $CH_2=C=CHCH_2N(C_2H_5)_2$.

^c V: $HC\equiv CCH_2CH(C_6H_5)N(CH_3)_2$.

^d VI: $CH_2=C=CHCH(C_6H_5)N(CH_3)_2$.

(2) Synthèse univoque d'amines tertiaires α -alléniques: $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{CH}(\text{R}')\text{-N}(\text{R}'')_2$

Contrairement aux organométalliques précédents, les organométalliques dérivant du bromo-1 butyne-2 conduisent de manière prépondérante aux amines tertiaires α -alléniques (Tableau 2):



Parmi les organométalliques envisagés, c'est l'aluminique, utilisé au sein de l'éther, qui convient le mieux pour obtenir le composé allénique pratiquement pur ou aisément purifiable par distillation fractionnée; par contre, dans le cas du magnésien, les tentatives pour améliorer la sélectivité de la réaction (utilisation du magnésien du chlorure au lieu de celui du bromure, emploi du magnésien en présence d'une quantité catalytique de sel cuivreux ou du cuprate magnésien selon les réf. 14 à 19 n'ont pas apporté de modifications significatives.

Nous avons mis à profit le comportement sélectif de l'aluminique au sein de l'éther, pour préparer avec un très bon degré de pureté, plusieurs amines tertiaires α -alléniques (Tableau 3).

La synthèse organoaluminique à partir d'halogénures $\text{RC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$ est donc une voie très intéressante pour obtenir, lors de l'action sur des *gem*-aminoéthers, des amines tertiaires α -alléniques de manière pratiquement univoque.

TABLEAU 2

ACTION DES ORGANOMÉTALLIQUES DÉRIVANT DU BROMO-1 BUTYNE-2 SUR LES *gem*-AMINOÉTERS

<i>gem</i> -Amino éther	Organométallique	Conditions	Rdt. total (%)	VII (%) ^a	VIII (%) ^b
I	M = Mg	éther, 0°C, 15 h, 20°C	80	35	65
		THF, 0°C, 15 h, 20°C	45	35	65
I	M = Zn	THF, 0°C, 15 h, 20°C	38	10	90
I	M = Al	éther, 0°C, 15 h, 20°C	50	1	99
		THF, 0°C, 15 h, 20°C	65	7	93
I	M = Mg(Cl)	THF, 0°C, 15 h, 20°C	76	40	60
I	M = Mg + 5% CuI	éther, 0°C, 15 h, 20°C	57	45	55
I	M = CuMg	éther, -10°C, 15 h, de -10° à 20°C	34	55	45
				IX (%) ^c	X (%) ^d
II	M = Mg	éther, 0°C, 15 h, 20°C	88	30	70
II	M = Zn [10]	THF, 0°C, 15 h, 20°C	49	12	88
II	M = Al	éther, 0°C, 15 h, 20°C	52	10	90
		THF, 0°C, 15 h, 20°C	60	30	70

^a VII: $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.^b VIII: $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.^c IX: $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$.^d X: $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

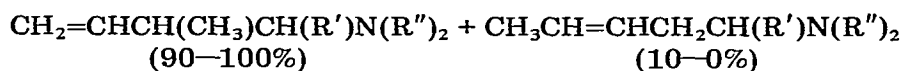
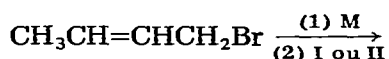
TABLEAU 3

ACTION DES ORGANOALUMINIQUES DÉRIVANT DE BROMURES $RC\equiv CCH_2Br$ SUR LES *gem*-AMINOETHERS

<i>gem</i> -Amino éthers	Aluminique	Conditions	Rdt total	C≡C (%)	C=C (%)
I	R = CH ₃ (Rappel)	éther, 0° C, 15 h, 20° C	50	VII, 1	VIII, 99
I	R = C ₂ H ₅	éther, 0° C, 15 h, 20° C	60	XI ^a , 3	XII ^b , 97
I	R = C ₄ H ₉	éther, 0° C, 15 h, 20° C	60	XIII ^c , 2	XIV ^d , 98
II	R = CH ₃ (Rappel)	éther, 0° C, 15 h, 20° C	52	IX, 10	X, 90
II	R = C ₂ H ₅	éther, 0° C, 15 h, 20° C	65	XV ^e , 15	XVI ^f , 85
II	R = C ₄ H ₉	éther, 0° C, 15 h, 20° C	56	XVII ^g , 12	XVIII ^h , 88

^a XI: C₂H₅C≡CCH₂CH₂N(C₂H₅)₂.^b XII: CH₂=C=C(C₂H₅)CH₂N(C₂H₅)₂.^c XIII: C₄H₉C≡CCH₂CH₂N(C₂H₅)₂.^d XIV: CH₂=C=C(C₄H₉)CH₂N(C₂H₅)₂.^e XV: C₂H₅C≡CCH₂CH(C₆H₅)N(CH₃)₂.^f XVI: CH₂=C=C(C₂H₅)CH(C₆H₅)N(CH₃)₂.^g XVII: C₄H₉C≡CCH₂CH(C₆H₅)N(CH₃)₂.^h XVIII: CH₂=C=C(C₄H₉)CH(C₆H₅)N(CH₃)₂.**(3) Synthèse univoque d'amines tertiaires β-éthyléniques: CH₂=CHCH(R)CH-(R')N(R'')₂**

Les magnésiens, zincique et aluminique dérivant du bromure de crotyle conduisent pratiquement à la seule amine tertiaire dont la structure correspond à une transposition allylique totale au niveau de l'organométallique (Tableau 4):



Le lithien fournit une quantité appréciable d'amine à structure allylique non transposée; afin d'essayer de favoriser la formation de cette dernière, nous avons utilisé le magnésien en présence de 5% de CuI, le cuprate-magnésien et le cuprate-lithien, mais aucune modification importante n'a été apportée aux résultats observés avec le magnésien et le lithien. Il en a été de même lors des quelques essais que nous avons effectués avec le magnésien dérivant du chlorure de prényle.

En résumé, l'obtention d'amines tertiaires β-éthyléniques pures: CH₂=CHCH-(CH₃)CH(R')N(R'')₂ est donc très aisée en utilisant le zincique, l'aluminique et même le magnésien dérivant du bromure de crotyle. L'obtention univoque de ce type d'amines a été également observée [11] avec le magnésien et le zincique dérivant du bromo-1 pentène-2 et avec le zincique dérivant du bromure de cinnamyle.

TABLEAU 4

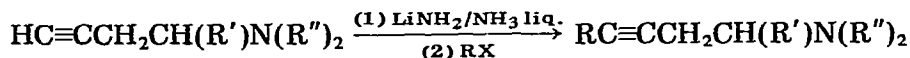
ACTION DES ORGANOMÉTALLIQUES DÉRIVANT DU BROMURE DE CROTYLE SUR LES *gem*-AMINOÉTHERS

<i>gem</i> -Amino éthers	Organomé-tallique	Conditions	Rdt. total (%)	XIX (%) ^a	XX (%) ^b	XXI (%) ^c	XXII (%) ^d
I	M = Mg	éter, 0°C, 15 h, 20°C	71	100	0		
I	M = Zn[11]	THF, 0°C, 15 h, 20°C	65	100	0		
I	M = Al	THF, 0°C, 15 h, 20°C	70	100	0		
I	M = Li	THF, 0°C, 15 h, 20°C	48	80	20		
I	M = Mg, + 5% CuI	éter, 0°C, 15 h, 20°C	60	100	0		
I	M = CuMg	éter, -10°C, 15 h, -10 à + 20°C	22	100	0		
I	M = Li, + 5% CuI	THF, 0°C, 15 h, 20°C	38	75	25		
I	M = CuLi	éter/THF, -10°C 15 h, -10 à + 20°C	10	60	40		
II	M = Mg	éter, 0°C, 15 h, 20°C	90	90	10		
II	M = Zn[11]	THF, 0°C, 15 h, 20°C	75	100	0		
II	M = Al	THF, 0°C, 15 h, 20°C	70	100	0		

^a XIX: CH₂=CHCH(CH₃)CH₂N(C₂H₅)₂.^b XX: CH₃CH=CHCH₂CH₂N(C₂H₅)₂, (E/Z = 50/50).^c XXI: CH₂=CHCH(CH₃)CH(C₆H₅)N(CH₃)₂.^d XXII: CH₃CH=CHCH₂CH(C₆H₅)N(CH₃)₂, (E + Z).**(4) Synthèse univoque d'amines tertiaires β-acétyléniques: RC≡CCH₂CH(R')-N(R'')₂**

Ainsi que nous l'avons observé au paragraphe 2, de telles amines ne peuvent pas être obtenues à l'état pur par réaction entre un organométallique RC≡C-CH₂M et un *gem*-aminoéther; elles ne peuvent pas non plus être préparées par action d'un halogène β-acétylénique sur une amine, par suite de l'intervention prépondérante d'une réaction d'élimination.

Nous avons alors envisagé leur préparation par alkylation des amines acétyléniques vraies obtenues au paragraphe 1, selon les réf. 20-22:



Les résultats obtenus (Tableau 5) montrent que cette méthode permet la préparation des amines attendues, avec d'excellents rendements et un très bon degré de pureté.

(5) Synthèse univoque d'amines β-éthyléniques: RCH=CHCH₂CH(R')N(R'')₂ (E)

Ainsi que nous l'avons observé au paragraphe 3, la synthèse à l'état pur de telles amines, directement à partir des organométalliques allyliques, est prati-

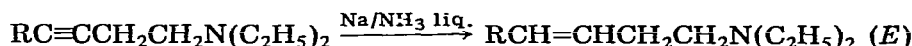
TABLEAU 5
ALKYLATION DES AMINES ACÉTYLÉNIQUES VRAIES

Amine acétylénique	R—X	Produit obtenu	Rdt. (%)
III	CH ₃ I	VII	80
III	C ₂ H ₅ I	XI	70
III	C ₄ H ₉ Br	XIII	68
V	CH ₃ I	IX	75
V	C ₂ H ₅ I	XV	69
V	C ₄ H ₉ Br	XVII	71

quement impossible; de plus, lorsque la réaction conduit à une quantité notable de ce produit, il est généralement obtenu sous forme d'un mélange *Z* + *E*.

Nous avons envisagé la préparation des amines β-éthyléniques *E* en réduisant par voie chimique les amines acétyléniques substituées obtenues dans le paragraphe précédent.

La réduction à l'aide du sodium au sein de NH₃ liquide selon réf. 23 a donné d'excellents résultats (Rdt, 63—84%) avec les amines tertiaires obtenues à partir de I (Tableau 6):



Mais cette méthode n'a conduit qu'à des traces d'amine éthylénique lorsque nous avons traité les amines β-acétyléniques dérivant de II. Nous avons alors tenté de réduire ces amines au moyen de LiAlH₄ au sein d'un mélange THF/

TABLEAU 6
RÉDUCTION SÉLECTIVE DES AMINES ACÉTYLÉNIQUES SUBSTITUÉES EN AMINES ÉTHYLÉNIQUES *Z* OU *E*

Amines acétyléniques	Agent de réduction	Structure obtenu	Rdt. (%)	Degré de pureté (%)
VII	Na/NH ₃ liq.	XX <i>E</i>	63	100
XI	Na/NH ₃ liq.	XXIII ^a <i>E</i>	70	100
XIII	Na/NH ₃ liq.	XXIV ^b <i>E</i>	84	100
VII	H ₂ /Ni Raney	XX <i>Z</i>	62	100
XI	H ₂ /Ni Raney	XXIII <i>Z</i>	80	100
XIII	H ₂ /Ni Raney	XXIV <i>Z</i>	82	100
IX	LiAlH ₄	XXII <i>E</i>	65	100
XV	LiAlH ₄	XXV ^c <i>E</i>	70	100
XVII	LiAlH ₄	XXVI ^d <i>E</i>	73	100
IX	H ₂ /Ni Raney	XXII <i>Z</i>	71	100
XV	H ₂ /Ni Raney	XXV <i>Z</i>	80	100
XVII	H ₂ /Ni Raney	XXVI <i>Z</i>	87	100

^a XXIII: C₂H₅CH=CHCH₂CH₂N(C₂H₅)₂.

^b XXIV: C₄H₉CH=CHCH₂CH₂N(C₂H₅)₂.

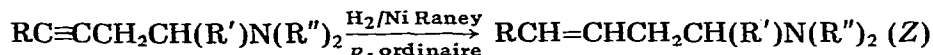
^c XXV: C₂H₅CH=CHCH₂CH(C₆H₅)N(CH₃)₂.

^d XXVI: C₄H₉CH=CHCH₂CH(C₆H₅)N(CH₃)₂.

diglyme, selon les réf. 24 et 25. Ce procédé nous a permis d'obtenir dans de très bonnes conditions (Tableau 6) les amines: $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (*E*).

(6) Synthèse univoque d'amines tertiaires β -éthyléniques: $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{R}')\text{-N}(\text{R}'')_2$ (*Z*)

Nous avons étudié la préparation de ces amines par réduction catalytique ménagée, selon les réf. 23 et 26, des amines β -acétyléniques obtenues au paragraphe 4:



Les résultats figurant dans le Tableau 6 montrent que cette méthode nous a permis de préparer les amines attendues dans de très bonnes conditions (Rtd. 62–87%).

Conclusion

Cette étude nous permet donc de proposer, dans chaque cas structural envisagé, la méthode à utiliser pour la préparation univoque d'amines tertiaires insaturées, avec de très bons rendements et un excellent degré de pureté.

Partie expérimentale

Généralités

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil 90 P3 Aerograph (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes analytiques de 1.5 ou 3 mètres (diamètre: 0.63 cm), remplissage soit SE30, soit carbowax 20M.

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés sur les produits à l'état pur entre lames de chlorure de sodium avec un appareil IR 4240 Beckman. Intensités des bandes: F, forte; m, moyenne; f, faible et tf, très faible.

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

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

Les produits nouveaux ont donné des résultats analytiques correspondant à la formule à $\pm 0.3\%$.

Préparation des gem-aminoéthers I et II

Elle est réalisée selon le mode opératoire décrit par réf. 2: $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Eb. $62^\circ\text{C}/12$ mmHg, Rdt. 60%; $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$, Eb. $125^\circ\text{C}/15$ mmHg, Rdt. 70%.

TABLEAU 7
PRODUITS OBTENUS

	Eb. (°C/mmHg)	n_D^{20}	IR (cm^{-1})
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (III)	74/68	1.4372	3320F, 2130m, 640F($\text{HC}\equiv\text{C}$)
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (V)	73/0.1	1.5278	3300m, 2120f, 640F($\text{HC}\equiv\text{C}$); 1600m, 1500m, 750m, 700F (C_6H_5)
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (VII)	65/18	1.4486	2200tf($\text{C}\equiv\text{C}$)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (VIII)	79/55	1.4560	1970m, 845m($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$)
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (IX)	94/0.1	1.5275	2240tf($\text{C}\equiv\text{C}$); 1600f, 1550m, 750m, 700F(C_6H_5)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (X)	82/0.1	1.5357	1960m, 845F($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1500m, 1500m, 750m, 700F(C_6H_5)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (XI)	81/15	1.4494	2220tf($\text{C}\equiv\text{C}$)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (XII)	57/15	1.4544	1965m, 840m($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$)
$\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (XIII)	116/20	1.4520	2220tf($\text{C}\equiv\text{C}$)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (XIV)	93/17	1.4577	1960m, 845m($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (XV)	100/0.1	1.5218	2240tf($\text{C}\equiv\text{C}$); 1600f, 1500m, 750m, 700F(C_6H_5)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (XVI)	87/0.1	1.5322	1960F, 850F($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1600f, 1500m, 750m, 700F(C_6H_5)
$\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (XVII)	124/0.1	1.5118	2240tf($\text{C}\equiv\text{C}$); 1600f, 1500m, 750m, 700F(C_6H_5)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (XVIII)	108/0.1	1.5253	1955m, 845m($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1600f, 1500m, 750m, 700F(C_6H_5)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (XIX)	74/68	1.4266	3080m, 1640m, 990m, 910F($\text{CH}_2=\text{CH}$)
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ E (XX E)	58/13	1.4363	3030f, 1645tf, 970F($\text{CH}=\text{CH}$ E)
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ Z (XX Z)	57/14	1.4360	3020F, 1660m 700F($\text{CH}=\text{CH}$ Z)

RMN (CCl ₄ , δ (ppm))	Analyse (trouvée (calc.) (%))			Ref.
	C	H	N	
0.96(t, 6, CH ₃); 1.83(t, 1 HC≡); 1.98–2.86 (m, 8, CH ₂)				10, 11
2.12(s, 6, CH ₃); 1.78(t, 1, HC≡); 2.43–2.70 (m, 2, CH ₂); 3.10–3.43(m, 1, CH); 7.10(s, 5, C ₆ H ₅)				10, 11
0.96(t, 6, CH ₃ –CH ₂); 1.70(t, 3, CH ₃); 1.90–2.56(m, 4, CH ₂); 2.50(q, 4, CH ₂ –CH ₃)				11
0.96(t, 6, CH ₃ –CH ₂); 1.56(dd, 3, CH ₃); 2.46(q, 4, CH ₂ –CH ₃); 2.90 (dd, 2, CH ₂); 4.36–4.66(m, 2, CH ₂ =)				10, 11
1.60(t, 3, CH ₃); 2.15(s, 6, NCH ₃); 2.33–2.70(m, 2, CH ₂); 3.00–3.28(m, 1, CH); 7.23(s, 5, C ₆ H ₅)				10, 11
1.53(dd, 3, CH ₃); 2.13(s, 6, CH ₃ N); 3.50(s, 1, CH); 4.43–4.70(m, 2, CH ₂ =); 7.00–7.38(m, 5, C ₆ H ₅)				10, 11
0.80–1.30(m, 9, CH ₃); 1.86–2.56(m, 6, CH ₂); 2.46(q, 4, N–CH ₂ –CH ₃)	C ₁₀ H ₁₉ N	78.30 (78.36)	12.53 (12.50)	9.20 (9.14)
0.80–1.38(m, 9, CH ₃); 1.66–2.18(m, 2, CH ₂ –C=); 2.43(q, 4, N–CH ₂ –CH ₃); 2.91(dd, 2, N–CH ₂ –C=); 2.46–4.76(m, 2, CH ₂ =)	C ₁₀ H ₁₉ N	78.42 (78.36)	12.44 (12.50)	9.10 (9.14)
0.82–1.25(m, 9, CH ₃); 1.28–1.66(m, 4, CH ₂); 1.90–2.60(m, 6, CH ₂ –C≡, CH ₂ –N); 2.43(q, 4, N–CH ₂ –CH ₃)	C ₁₂ H ₂₃ N	79.41 (79.48)	12.75 (12.79)	7.80 (7.73)
0.73–1.16(m, 9, CH ₃); 1.18–1.66(m, 4, CH ₂); 1.80–2.20(m, 2, CH ₂ –C=); 2.46(q, 4, N–CH ₂ –CH ₃); 2.90(dd, 2, N–CH ₂ –C=); 4.43–4.70(m, 2, CH ₂ =)	C ₁₂ H ₂₃ N	79.53 (79.48)	12.73 (12.79)	7.70 (7.73)
0.80(t, 3, CH ₃); 1.76–2.10(m, 2, CH ₂ –CH ₃); 2.13(s, 6, NCH ₃); 2.36–2.73(m, 2, CH ₂ –CH); 3.06–3.36(m, 1, CH); 7.20(s, 5, C ₆ H ₅)	C ₁₄ H ₁₉ N	83.43 (83.53)	9.47 (9.51)	7.00 (6.96)
0.86(t, 3, CH ₃); 1.60–2.10(m, 2, CH ₂ –CH ₃); 2.13(s, 6, NCH ₃); 3.50(s, 1, CH); 4.63–4.83(m, 2, CH ₂ =); 7.00–7.46(m, 5, C ₆ H ₅)	C ₁₄ H ₁₉ N	83.57 (83.53)	9.55 (9.51)	6.90 (6.96)
0.80(t, 3, CH ₃); 1.00–1.53(m, 4, CH ₂); 1.76–2.13(m, 2, CH ₂ –CH ₂ –C=); 2.10(s, 6, NCH ₃); 2.33–2.70(m, 2, CH ₂ –CH); 3.03–3.33(m, 1, CH); 7.13(s, 5, C ₆ H ₅)	C ₁₆ H ₂₃ N	83.85 (83.79)	10.05 (10.10)	6.15 (6.11)
0.80(t, 3, CH ₃ –CH ₂); 0.98–1.42(m, 4, CH ₂); 1.45–1.98(m, 2, CH ₂ –C=); 2.10(s, 6, NCH ₃); 3.38(s, 1, CH); 4.36–4.80(m, 2, CH ₂ =); 6.96–7.40(m, 5, C ₆ H ₅)	C ₁₆ H ₂₃ N	83.75 (83.79)	10.14 (10.10)	6.16 (6.11)
0.78–1.30(m, 9, CH ₃); 2.13–2.35(m, 3, CH ₂ –N, CH); 2.43(q, 4, CH ₃ –CH ₂); 4.70–6.03(m, 3, CH ₂ =CH)	C ₉ H ₁₉ N	76.45 (76.53)	13.60 (13.56)	9.85 (9.91)
0.93(t, 6, CH ₃); 1.50–1.73(m, 3, CH ₃ –C=); 1.86–2.56(m, 4, CH ₂); 2.40(q, 4, CH ₂ –CH ₃); 5.16–5.50(m, 2, CH=)	C ₉ H ₁₉ N	76.56 (76.53)	13.62 (13.56)	9.96 (9.91)
0.96(t, 6, CH ₃); 1.58(d, 3, CH ₃ –C=); 1.93–2.75(m, 4, CH ₂); 2.45(q, 4, CH ₂ –CH ₃); 5.02–5.70(m, 2, CH=)	C ₉ H ₁₉ N	76.60 (76.53)	13.50 (13.56)	9.99 (9.91)

TABLEAU 7 (suite)

	Eb. (°C/mmHg)	n_D^{20}	IR (cm ⁻¹)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (XXI)	112/15		3080m, 1645m, 990F, 910F(CH ₂ =CH); 1600f, 1500m, 750m, 700F(C ₆ H ₅)
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ <i>E</i> (XXII <i>E</i>)	72/0.1	1.5098	3030tf, 1670tf, 970F(CH=CH <i>E</i>); 1600f, 1500m, 750m, 700F(C ₆ H ₅)
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ <i>Z</i> (XXII <i>Z</i>)	69/0.1	1.5140	3020F, 1660f, 730f(CH=CH <i>Z</i>) 1600f, 1500m, 750m, 700F(C ₆ H ₅)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ <i>E</i> (XXIII <i>E</i>)	75/15	1.4380	3030f, 1645tf, 970F(CH=CH <i>E</i>)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ <i>Z</i> (XXIII <i>Z</i>)	70/13	1.4372	3020F, 1660f, 720m(CH=CH <i>Z</i>)
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ <i>E</i> (XXIV <i>E</i>)	103/13	1.4425	3030f, 1650tf, 970F(CH=CH <i>E</i>)
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ <i>Z</i> (XXIV <i>Z</i>)	102/13	1.4420	3020m, 1660tf, 720f(CH=CH <i>Z</i>)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ <i>E</i> (XXV <i>E</i>)	80/0.8	1.5062	3030m, 1670f, 750F(CH=CH <i>E</i>); 1600f, 1500m, 750m, 700F(C ₆ H ₅)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ <i>Z</i> (XXV <i>Z</i>)	75/0.07	1.5092	3020m, 1655tf, 720f(CH=CH <i>Z</i>); 1600f, 1500m, 720F, 700F(C ₆ H ₅)
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ <i>E</i> (XXVI <i>E</i>)	101/0.08	1.5012	3030m, 1660f, 970F(CH=CH <i>E</i>); 1600f, 1500m, 750m, 700F(C ₆ H ₅)
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ <i>Z</i> (XXVI <i>Z</i>)	97/0.08	1.5038	3020m, 1655tf, 720f, (CH=CH <i>Z</i>); 1600f, 1500m, 750F, 700F(C ₆ H ₅)
$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ^a	84–89/55	1.4332	3080m, 1640m, 1000m, 910F(CH ₂ =CH)
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ^a	84–89/55	1.4425	3030tf, 1670tf (CH=C)

^a Obtenu par action du magnésion de prényle sur le *gem*-aminoéther I Les deux isomères (80/20) sont séparé du mélange par CPG préparative (colonne 3 m, remplissage 30% SE 30 sur Chromosorb W).

RMN (CCl_4 , δ (ppm))	Analyse (trouvée (calc.) (%))			Ref.
	C	H	N	
0.80–1.20(m, 3, CH_3); 2.10(s, 6, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 2.00–2.30(m, 1, $\text{CH}(\text{CH}_3)$); 2.90–3.30(m, 1, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$); 4.80–6.00(m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 7.15(s, 5, C_6H_5)	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}$	82.55 (82.49)	10.06 (10.11)	7.35 (7.40)
1.53(d, 3, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$); 2.10(s, 6, CH_3-N); 2.20–2.63(m, 2, CH_2); 2.93–3.26(m, 1, CH); 4.83–5.63(m, 2, $\text{CH}=\text{}$); 7.13(s, 5, C_6H_5)	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}$	82.44 (82.49)	10.14 (10.11)	7.44 (7.40)
1.41(d, 3, CH_3); 2.08(s, 6, NCH_3); 2.21–2.66(m, 2, CH_2); 2.93–3.25(m, 1, CH); 4.90–5.50(m, 2, $\text{CH}=\text{}$); 7.10(s, 5, C_6H_5)	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}$	82.52 (82.49)	10.07 (10.11)	7.36 (7.40)
0.92(t, 9, CH_3); 1.73–2.60(m, 10, CH_2); 5.23–5.56(m, 2, $\text{CH}=\text{}$)	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}$	77.30 (77.35)	13.60 (13.63)	9.08 (9.02)
0.96(t, 9, CH_3); 1.76–2.80(m, 10, CH_2); 5.06–5.65(m, 2, $\text{CH}=\text{}$)	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}$	77.28 (77.35)	13.66 (13.63)	8.98 (9.02)
0.86(t, 3, CH_3); 0.93(t, 6, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{N}$); 1.06–1.53(m, 4, CH_2); 1.70–2.50(m, 6, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$, CH_2-N); 2.40(q, 4, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{N}$); 5.15–5.48(m, 2, $\text{CH}=\text{}$)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}$	78.55 (78.61)	13.79 (13.75)	7.60 (7.64)
0.88(t, 3, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3$); 0.96(t, 6, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{N}$); 1.12–1.63(m, 4, CH_2); 1.83–2.70(m, 10, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$, CH_2-N); 5.00–5.68(m, 2, $\text{CH}=\text{}$)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}$	78.65 (78.61)	13.71 (13.75)	7.68 (7.64)
0.81(t, 3, CH_3); 1.60–2.05(m, 2, CH_2-CH_3); 2.10(s, 6, CH_3-N); 2.20–2.85(m, 2, CH_2-CH); 2.95–3.25(m, 1, CH); 4.85–5.65(m, 2, $\text{CH}=\text{}$); 7.10(s, 5, C_6H_5)	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}$	82.75 (82.70)	10.38 (10.41)	6.85 (6.89)
0.82(t, 3, CH_3); 1.60–2.13(m, 2, CH_2-CH_3); 1.95(s, 6, CH_3N); 2.20–2.73(m, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$); 2.96–3.26(m, 1, CH); 4.86–5.53(m, 2, $\text{CH}=\text{}$); 7.20(s, 5, C_6H_5)	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}$	82.68 (82.70)	10.44 (10.41)	6.92 (6.89)
0.80(t, 3, CH_3); 0.90–1.40(m, 4, CH_2); 1.65–2.05(m, 2, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$); 2.10(s, 6, CH_3-N); 2.20–2.60(m, 2, CH_2-CH); 2.90–3.25(m, 1, CH); 4.80–5.55(m, 2, $\text{CH}=\text{}$); 7.13(s, 5, C_6H_5)	$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}$	83.10 (83.06)	10.84 (10.89)	6.09 (6.05)
0.83(t, 3, CH_3); 0.96–1.45(m, 4, CH_2); 1.65–2.00(m, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$); 2.12(s, 6, CH_3-N); 2.30–2.66(m, 2, CH_2-CH); 2.95–3.23(m, 1, CH); 4.85–5.50(m, 2, $\text{CH}=\text{}$); 7.13(s, 5, C_6H_5)	$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}$	83.02 (83.06)	10.88 (10.89)	6.01 (6.05)
0.76–1.10(m, 12, CH_3); 2.18(s, 2, CH_2); 2.46(q, 4, CH_2-CH_3); 4.66–6.08(m, 3, $\text{CH}=\text{CH}_2$)				
0.96(t, 6, CH_3-CH_2); 1.66(d, 6, CH_3); 1.90–2.53(m, 4, CH_2); 2.43(q, 4, CH_3-CH_2); 4.86–5.23(m, 1, $\text{CH}=\text{}$)				

Préparation des organométalliques

Organométalliques dérivant du bromure de propargyle. Ils sont obtenus selon réf. 27, au sein de l'éther ou du tétrahydrofurane.

Organométalliques dérivant du bromo-1 butyne-2 et analogues. Le magnésien, le zincique et l'aluminique sont préparés selon réf. 27 au sein de l'éther ou du tétrahydrofurane; il en est de même pour les aluminiques dérivant des autres bromures α -acétyléniques. Le cuprate-magnésien est préparé par action de CuI sur le magnésien, à -15°C , au sein de l'éther, selon un mode opératoire analogue à celui utilisé par les réf. 19, 30 et 31 pour la préparation des cuprates magnésiens saturés.

Le cuprate-lithien est préparé par action de CuI sur le lithien, à -15°C , au sein du THF, selon un mode opératoire analogue à celui utilisé par réf. 32 pour la préparation des cuprates lithiens allyliques.

Organométalliques dérivant du bromure de crotyle et analogues. Le zincique et l'aluminique sont préparés selon réf. 27; le magnésien est préparé selon réf. 33, le lithien selon les réf. 28, 29, le cuprate-magnésien selon les réf. 19, 30 et 31 et le cuprate-lithien selon réf. 32. Le magnésien de prényle est préparé selon réf. 34.

Réaction entre un organométallique et un gem-aminoéther

A 0.1 mol d'organométallique refroidie à 0°C , on additionne goutte à goutte 0.05 mol d'aminoéther en solution dans un volume égal de solvant (éther ou THF, selon le solvant de préparation de l'organométallique), tout en maintenant la température du milieu réactionnel à 0°C . Après la fin de l'addition, le milieu est maintenu sous agitation pendant 15 h à 20°C . Le milieu réactionnel est ensuite traité par une solution glacée et saturée de NH_4Cl (cas des magnésiens) ou par de l'eau glacée (cas des lithiens et des aluminiques). La phase organique est décantée, la phase aqueuse est amenée à pH 12, si cela s'avère nécessaire, par addition d'une solution de soude à 20%, puis extraite par 6×50 ml d'éther. Les phases étherées sont ensuite traitées par une solution de HCl à 20% jusqu'à obtention d'une phase aqueuse de pH 1. L'amine est alors libérée par une solution de soude à 20%. Après séchage sur K_2CO_3 et élimination de l'éther, on isole les amines soit par distillation fractionnée soit par chromatographie préparative en phase gazeuse.

Mode opératoire général pour la réaction d'alkylation des amines acétyléniques vraies

A une solution de LiNH_2 dans $\text{NH}_3\text{liq.}$ (préparée à partir de 0.08 at.g (0.56 g) de lithium dans 200 ml de $\text{NH}_3\text{liq.}$) on ajoute goutte à goutte en 15 min environ, 0.075 mol d'amine acétylénique. Après maintien sous agitation pendant 15 min, on ajoute goutte à goutte 0.08 mol de dérivé halogéné. Le milieu réactionnel est agité pendant 30 min après la fin de l'addition, puis on laisse évaporer l'ammoniac. On ajoute alors 100 ml d'éther, 10 g de NH_4Cl , puis 60 ml d'eau glacée. La phase organique est décantée et la phase aqueuse est extraite par 6×30 ml d'éther; les phases étherées sont séchées sur K_2CO_3 et filtrées. Après élimination de l'éther, l'amine est isolée par distillation.

Mode opératoire général pour l'obtention des amines éthyléniques E

(1) Cas des amines $\text{RC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. 0.05 mol d'amine acétylénique

est ajoutée goutte à goutte, en 10 min environ, à une solution de 0.15 at.g de sodium dans 150 ml de NH_3 liq. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu sous agitation pendant 2 h. On ajoute alors par petites quantités 10 g de NH_4Cl afin de détruire l'excès de sodium. Après évaporation de la majeure partie de l'ammoniac, on ajoute 50 ml d'éther puis 100 ml d'eau glacée. La phase organique est décantée et la phase aqueuse est extraite par 3×40 ml d'éther. Les phases étherées sont séchées sur K_2CO_3 et filtrées. Après élimination de l'éther, l'amine éthylénique est isolée par distillation.

(2) *Cas des amines* $\text{RC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$. A un mélange de 10 ml de THF et de 50 ml de $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ (distillé au préalable sur LiAlH_4), on ajoute 0.085 mol (3.2 g) de LiAlH_4 . Après agitation pendant 15 min, on ajoute goutte à goutte 0.05 mol d'amine acétylénique et le milieu réactionnel est ensuite maintenu sous agitation pendant 6 h à 115–120° C. Après refroidissement, le milieu est traité par de l'eau glacée et la phase aqueuse est extraite par 4×30 ml d'éther. Les phases étherées sont traitées par une solution de HCl à 20% puis l'amine est libérée de son chlorhydrate par une solution de soude à 20%. Après séchage sur K_2CO_3 , filtration et élimination de l'éther, l'amine éthylénique est isolée par distillation.

Mode opératoire général pour l'obtention des amines éthyléniques (Z)

Une solution de 0.05 mol d'amine acétylénique dans 40 ml d'alcool absolu est traitée par l'hydrogène, sous pression normale, en présence d'une quantité catalytique de Nickel de Raney fraîchement préparé. Lorsque 0.05 à 0.055 mol d'hydrogène est absorbée, le milieu réactionnel est filtré pour éliminer le catalyseur. On verse ensuite sur 200 ml d'eau. La phase organique est séparée, diluée dans 50 ml d'éther, séchée sur K_2CO_3 et filtrée. Après élimination de l'éther, l'amine éthylénique est isolée par distillation.

Les données spectrales et les analyses élémentaires des produits obtenus sont rassemblées dans le Tableau 7. .

Bibliographie

- 1 M. Robinson et R. Robinson, J. Chem. Soc., (1923) 532.
- 2 A.T. Steward et C.R. Hauser, J. Amer. Chem. Soc., 77 (1955) 1098.
- 3 J. Ficini et H. Normant, Bull. Soc. Chim. Fr., (1957) 1454.
- 4 J. Canceill et J. Jacques, Bull. Soc. Chim. Fr., (1965) 903.
- 5 M. Charpentier-Morize, H. Rivière et B. Tchoubar, Bull. Soc. Chim. Fr., (1962) 273.
- 6 A. Gaumeton et C. Glacé, Bull. Soc. Chim. Fr., (1959) 1501.
- 7 C. Glacé et R. Coupe, Bull. Soc. Chim. Fr., (1963) 2468.
- 8 M. Senkus, J. Amer. Chem. Soc., 67 (1945) 1515.
- 9 B. Mauzé et L. Miginiac, Bull. Soc. Chim. Fr., (1968) 2544.
- 10 C. Nivert et L. Miginiac, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 272 (1971) 1996.
- 11 C. Nivert, B. Mauzé et L. Miginiac, J. Organometal. Chem., 44 (1972) 69.
- 12 R. Golse, M. Rourhis et J.J. Bosc, C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C, 287 (1978) 585.
- 13 M. Rourhis, R. Golse et J.J. Bosc, C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C, 289 (1979) 379.
- 14 F. Derguini-Bouchemal, R. Lorne et G. Linstrumelle, Tetrahedron Lett., (1977) 1181.
- 15 G. Linstrumelle, R. Lorne et H.P. Dang, Tetrahedron Lett., (1978) 4069.
- 16 J.F. Normant, T. Mulamba, F. Scott, A. Alexakis et G. Cahiez, Tetrahedron Lett., (1978) 3711.
- 17 M. Bourgain-Commerçon, J.F. Normant et J. Villieras, J. Chem. Res. (S), (1977) 183; *ibid.* (M), (1977) 2101.
- 18 F. Vermeer, J. Meijer et L. Brandsma, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 94 (1975) 112.
- 19 P. Vermeer, H. Westmijze et H. Kleijn, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 97 (1978) 56.
- 20 L. Brandsma, Preparative Acetylenic Chemistry, Elsevier, Amsterdam, 1971, p. 39.

- 21 M. Duchon d'Engenières, M. Miocque et J.A. Gautier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 2477.
- 22 J. Flahaut et Ph. Miginiac, *Helv. Chim. Acta*, 61 (1978) 2275.
- 23 K.N. Campbell et L.T. Eby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 216 et 2683.
- 24 L.H. Slaugh, *Tetrahedron*, 22 (1968) 1741.
- 25 E.F. Magoon et L.H. Slaugh, *Tetrahedron*, 23 (1967) 4509.
- 26 R.L. Augustine, *Catalytic Hydrogenation*, Marcel Dekker, New-York, 1965, p. 69.
- 27 M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, [13] (1956) 1, 161.
- 28 J.J. Eisch et A.M. Jacobs, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2145.
- 29 Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 4156.
- 30 F. Scott, G. Cahiez, J.F. Normant et J. Villieras, *J. Organometal. Chem.*, 144 (1978) 13.
- 31 H. Westmijze, H. Kleijn, J. Meijer et P. Vermeer, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 869.
- 32 G. Daviaud et Ph. Miginiac, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 3345.
- 33 W.G. Young, J.F. Lane, A. Loshokoff et S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59 (1937) 2441.
- 34 F. Barbot et Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1977) 113.