

Monoalkylaminomethylation d'organometalliques à l'aide de *N*-alkyl *N*-triméthylsilyl alkoxyéthylamines

G. Courtois et L. Miginiac*

Laboratoire de Synthèse Organique, UA CNRS 574, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)

(Reçu le 21 juillet 1987)

Abstract

The simple or functional *N*-alkyl-*N*-trimethylsilylalkoxyethylamines are very convenient new reagents for the route to unsymmetrical secondary functional amines from organometallic compounds ($M = Al, Mg, Zn$) prepared from α -unsaturated halides, functional terminal alkynes or α -bromoesters (or amides).

Résumé

Les *N*-alkyl *N*-triméthylsilyl alkoxyéthylamines (ou *gem*-aminoéthers *N*-silylés), simples ou fonctionnels, sont de nouveaux réactifs très commodes pour préparer des amines secondaires dissymétriques, à groupes insaturés et/ou fonctionnels, à partir d'organométalliques ($M = Al, Mg, Zn$) dérivant d'halogénures α -insaturés, de composés acétyléniques vrais fonctionnels ou d' α -bromoesters (ou amides).

Introduction

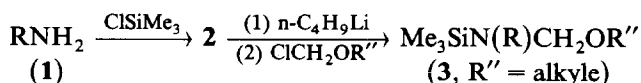
La fixation sur une structure organique $R'H$ (ou sur l'un de ses dérivés) d'un motif CH_2NHR est pratiquement impossible par réaction de Mannich [1]: en effet, l'utilisation dans cette réaction d'une amine primaire ne fournit qu'exceptionnellement le dérivé *N*-mono-substitué et conduit plutôt à des produits de polycondensation; elle est également très difficile par action d'un organométallique $R'M$ sur les imines issues du formaldéhyde qui sont instables sous forme monomère, sauf cas particuliers [3,32,33]. L'action d'un substrat à liaison carbone-métal (généralement lithien ou magnésien, saturé ou phénylique) sur des réactifs azotés tels que les *N*-(alkoxyéthyl)arylamines [2] et les *N*-(cyanométhyl)aryl (ou benzyl)amines [3] a été aussi envisagée: elle a conduit aux amines $R'CH_2NHC_6H_4Y$ [2,3] et $R'CH_2NHCH_2C_6H_5$ [3], donc à des types particuliers d'amines secondaires; il en est de même pour l'action d'organométalliques sur le *N*-chlorométhyl *N*-méthyl-

formamide, puis décomposition de l'amide tertiaire formé [4], qui mène à des amines secondaires méthylées $R'CH_2NHCH_3$.

Dans ce travail, nous nous sommes proposés de mettre au point une méthode générale de préparation des amines secondaires dissymétriques, insaturées et/ou fonctionnelles, par monoalkylaminométhylation d'organométalliques à l'aide de nouveaux réactifs, les *gem*-aminoéthers *N*-silylés. Une étude préliminaire nous a en effet permis de préparer avec de bons rendements des réactifs du type: $Me_3SiN(R)CH_2OR''$ dans lesquels le groupe triméthylsilyle protège une fonction $>N-H$, et de constater que deux d'entre eux réagissaient facilement avec les aluminiques α -insaturés, pour conduire à des amines secondaires [5,6].

Préparation de *N*-alkyl *N*-triméthylsilyl alkoxyéthylamines

La préparation de ces nouveaux réactifs s'effectue à partir d'amines primaires **1**, selon la suite réactionnelle:



Les amines **1** sont des produits commerciaux ou sont facilement préparées par des méthodes usuelles [7,8].

Les amines monosilylées **2** sont obtenues à partir des précédentes par action du chlorure de triméthylsilyle, selon les références 9–15, avec des rendements de 60 à 85% (Tableau 1).

La préparation des dérivés **3** tels que **3c**, **3e** ou **3f** (pour lesquels R est un groupe tertiaire), est facilement réalisée par métallation des amines **2** à l'aide du *n*-butyllithium, dans des conditions usuelles [16,17], suivie de l'action d'un éther chlorométhyle selon [18,19] (conditions d, Tableau 2). Par contre, lorsque R est un groupe primaire ou secondaire, il est impératif de réaliser la lithiation des dérivés **2** à $-40^\circ C$ (conditions c): en effet, nous avons constaté qu'en opérant à température plus élevée dans l'étape de métallation, les autres conditions restant les mêmes, la réaction fournit un mélange de produits, dont certains proviennent vraisemblable-

Tableau 1

Préparation des amines *N*-silylées (**2**)

I, R =	Condi- tions ^a	Dérivés 2	Rdt. (%)
1a CH ₃	a	2a Me ₃ SiNHCH ₃	65
1b CH(CH ₃) ₂	a	2b Me ₃ SiNHCH(CH ₃) ₂	85
1c C(CH ₃) ₃	a	2c Me ₃ SiNHC(CH ₃) ₃	70
1d C(CH ₃) ₂ CH ₂ OH	b	2d Me ₃ SiNHC(CH ₃) ₂ CH ₂ OSiMe ₃	77
1e C(Allyl) ₂ CH ₂ OCH ₃	b	2e Me ₃ SiNHC(Allyl) ₂ CH ₂ OCH ₃	60
1f C(CH ₃) ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃	b	2f Me ₃ SiNHC(CH ₃) ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃	80
1g C(C ₂ H ₅) ₂ C≡CH	b	2g Me ₃ SiNHC(C ₂ H ₅) ₂ C≡CH	70
1h (CH ₂) ₃ NH ₂	b	2h Me ₃ SiNH(CH ₂) ₃ NHSiMe ₃	75

^a (a) Addition à $-20^\circ C$ de 0.4 mol de ClSiMe₃ à une solution de 1 mol de RNH₂ dans 450 ml d'éther, retour à $20^\circ C$, puis 4 h à $35^\circ C$. (b) Addition à $20^\circ C$ de 0.3 mol de ClSiMe₃ à une solution de 0.2 mol de RNH₂ et 0.8 mol de triéthylamine dans 100 ml de THF, puis 2 h à $65^\circ C$.

Tableau 2

Préparation des *N*-alkyl *N*-triméthylsilyl alkoxyéthylamines (3)

2	R'' =	Condi- tions ^a	Dérivés 3	Rdt. (%)
2a	n-C ₄ H ₉	c	3a n-BuOCH ₂ N(SiMe ₃)CH ₃	85
2b	n-C ₄ H ₉	c	3b n-BuOCH ₂ N(SiMe ₃)CH(CH ₃) ₂	70
2c	CH ₃	d	3c CH ₃ OCH ₂ N(SiMe ₃)C(CH ₃) ₃	55
2d	n-C ₄ H ₉	c	3d n-BuOCH ₂ N(SiMe ₃)C(CH ₃) ₂ CH ₂ OSiMe ₃	60
2e	CH ₃	d	3e CH ₃ OCH ₂ N(SiMe ₃)C(Allyl) ₂ CH ₂ OCH ₃	45
2e	n-C ₄ H ₉	d	3e' n-BuOCH ₂ N(SiMe ₃)C(Allyl) ₂ CH ₂ OCH ₃	48
2f	CH ₃	d	3f CH ₃ OCH ₂ N(SiMe ₃)C(CH ₃) ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃	50
2f	n-C ₄ H ₉	d	3f' n-BuOCH ₂ N(SiMe ₃)C(CH ₃) ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃	45
2g	CH ₃	c	3g CH ₃ OCH ₂ N(SiMe ₃)C(C ₂ H ₅) ₂ C≡CCH ₂ OCH ₃	80
2h	CH ₃	c	3h CH ₃ OCH ₂ N(SiMe ₃)(CH ₂) ₃ N(SiMe ₃)CH ₂ OCH ₃	56

^a (c) Addition à -40 °C de 0.11 mol de n-BuLi/hexane à 0.1 mol de 2 en solution dans 50 ml de THF, retour à 0 °C, addition à 0 °C de 0.11 mol d'éther chlorométhylé, puis maintien 15 h à 20 °C. (d) Addition à 20 °C de 0.11 mol de n-BuLi/hexane à 0.1 mol de 2 en solution dans 50 ml d'éther, refroidissement à 0 °C, addition à 0 °C de 0.11 mol d'éther chlorométhylé, puis maintien 15 h à 20 °C.

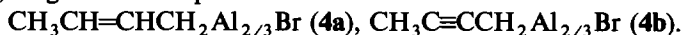
ment d'une polyolithiation; il est également préférable d'utiliser les conditions c, lorsque R est porteur d'une fonction fragile (cas de 3d et 3g).

Nous avons ainsi obtenu facilement (Tableau 2) plusieurs *N*-alkyl *N*-triméthylsilyl alkoxyéthylamines (ou *gem*-aminoéthers *N*-silylés) à groupe R primaire, secondaire ou tertiaire, simple ou fonctionnel; dans ce dernier cas, on note la présence de fonctions alcool, éther-oxyde, amine, alcène et alcyne.

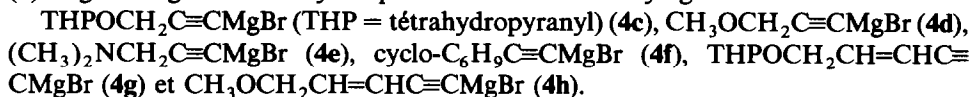
Réactivité des *gem*-aminoéthers *N*-silylés vis à vis des organométalliques

Les essais ont été réalisés avec douze organométalliques appartenant à trois catégories:

(1) Organoaluminiques α -insaturés:



(2) Organomagnésiens acétyléniques fonctionnels et vinyloques:



(3) Organozinciques ou magnésiens α -fonctionnels (amide ou esters):
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCOCH}_2\text{ZnBr (4i)}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}_2\text{ZnBr (4j)}$, $(\text{CH}_3)_3\text{COCOCH}_2\text{MgCl (4k)}$,
 et $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO})_2\text{C(CH}_3\text{)ZnBr (4l)}$.

Résultats

Comme les *N,N*-dialkyl *gem*-aminoéthers [20,21], les dérivés 3a-3h réagissent aisément avec les organométalliques R'M, selon le schéma réactionnel:



Les amines silylées résultantes peuvent être isolées ou bien être désilylées in situ, conduisant alors directement aux amines secondaires.

Tableau 3
 Réactivité des organométalliques 4 vis à vis des *N*-alkyl *N*-triméthylsilyl alkoxyéthylamines (3)

3	3a		3b		3c		3d		3e		3f		3g		3h	
	5, Rdt. (%)	5, Rdt. (%)	5, Rdt. (%)	5, Rdt. (%)	5, Rdt. (%)	5, Rdt. (%)	5, Rdt. (%)	5, Rdt. (%)	5, Rdt. (%)	5, Rdt. (%)	5, Rdt. (%)	5, Rdt. (%)	5, Rdt. (%)	5, Rdt. (%)	5, Rdt. (%)	5, Rdt. (%)
4a	5aa 50	5ab 57	5ac 55	5ad 65	5ae 64	5af 65	5ag 80	5ah 65	5ai 65	5aj 65	5ak 65	5al 65	5am 65	5an 65	5ao 65	5ap 65
4b	5ba 48	5bb 61	5bc ^a 40	5bd ^a 55	5be ^a 58	5bf ^a 50	5bg ^a 66	5bh 58	5bi ^a 50	5bj ^a 50	5bk ^a 66	5bl ^a 66	5bm ^a 66	5bn ^a 66	5bo ^a 66	5bp ^a 66
4c	5ca 20	5cb 51	5cc 68	5cd 39	5ce 83	5cf 76	5cg 84	5ch ^b 45	5ci ^b 45	5cj ^b 45	5ck ^b 45	5cl ^b 45	5cm ^b 45	5cn ^b 45	5co ^b 45	5cp ^b 45
4d	-	-	5dc 70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4e	-	-	5ec 50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4f	-	-	5fc 60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4g	-	-	5gc 67	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4h	-	-	5hc 62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4i	-	5ib 63	5ic 72	5id 50	5ie 71	5if 85	5ig 65	5ih 65	5ii 65	5ij 65	5ik 65	5il 65	5im 65	5in 65	5io 65	5ip 65
4j	5ja 35	-	5jc 62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4k	-	-	5kc 52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4l	-	-	5lc 70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^a Mélange de produits allénique et acétylénique. ^b Produit de pureté $\leq 90\%$, se décomposant lors d'essais de purification plus poussée.

Les résultats rassemblés dans le Tableau 3 permettent de faire les remarques suivantes:

(1) Dans la série des aluminiques α -insaturés **4a–4b**, la réaction étudiée avec tous les *gem*-aminoéthers **3** conduit avec de très bons rendements aux amines secondaires attendues (50–80%).

Avec le bromure de crotylaluminium, la réaction a toujours lieu avec transposition allylique totale (obtention de $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHR}$ (**5a**)), le produit à groupe allylique linéaire n'apparaissant qu'à l'état de traces dans un ou deux cas (produit $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{NHR}$ (**5a'**)).

Avec l'aluminique dérivant du bromo-1 butyne-2, la structure allénique $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHR}$ (**5b**) est généralement majoritaire, mais il apparait une certaine quantité de produit acétylénique ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{NHR}$ (**5b'**)), son pourcentage dans le mélange d'amines formé augmentant avec l'encombrement stérique au niveau de **3** (voir partie expérimentale). A cet effet, rappelons que les zinciques et magnésiens issus d'halogénures propargyliques réagissent également avec les composés de type **3** [5], mais conduisent généralement à des rendements globaux plus faibles, ainsi qu'à des pourcentages plus élevés de dérivé acétylénique dans le mélange d'amines formé.

(2) Dans la série des magnésiens acétyléniques fonctionnels **4c–4h**, la réaction (étudiée avec tous les organométalliques **4** dans le cas du *gem*-aminoéther **3c** et avec **4c** seulement pour les autres *gem*-aminoéthers) conduit avec des rendements satisfaisants (sauf dans le cas de **3a**) aux amines secondaires attendues; le groupe R' ainsi introduit comporte alors, outre une ou deux insaturations, une fonction alcool, éther-oxyde ou amine. A signaler que la réaction a également lieu avec le magnésien $\text{BrMgC}\equiv\text{CCH}_2\text{OMgBr}$, mais les rendements sont généralement plus faibles qu'avec le magnésien **4c**.

(3) Les zinciques (ou magnésiens) α -fonctionnels **4i–4l** réagissent également dans de bonnes conditions et fournissent aisément (Rdt. 50–85%) des amines secondaires à substituant R' fonctionnalisés par un groupe amide ou ester.

(4) Tous les exemples traités ici montrent que ces réactions organométalliques sont compatibles avec la présence de groupes fonctionnels (alcool, éther-oxyde, amine, alcène, alcyne) sur le groupe R de l'amine primaire initiale, puisque nous n'observons pas de réactions secondaires; ces réactions peuvent également s'appliquer à des bis-*gem*-aminoéthers tels que **3h**, conduisant ainsi à des diamines secondaires fonctionnelles et pourraient vraisemblablement être étendues à de nombreux autres cas de *gem*-aminoéthers *N*-silylés et d'organométalliques.

Enfin, les amines dissymétriques acétyléniques fonctionnelles ainsi préparées peuvent être transformées de manière stéréosélective en amines éthyléniques *Z* ou *E* selon la méthode de réduction utilisée [20–23]; nous avons ainsi obtenu, à partir de **5dc**, les amines éthyléniques: $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ -(*Z*), Rdt. 75% et $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ -(*E*), Rdt. 78%.

Conclusion

Grâce à l'utilisation de nouveaux réactifs, les *N*-alkyl *N*-triméthylsilyl alcoxyméthylamines, nous avons mis au point une méthode très efficace de synthèse, par voie organométallique, d'amines secondaires dissymétriques $\text{R}'\text{CH}_2\text{NHR}$, R et R' étant des groupes alkyle saturés ou insaturés, simples ou fonctionnels. Outre sa

facilité de mise en oeuvre, cette méthode s'est révélée applicable dans un très large domaine, tant par les nombreuses variations structurales au niveau du groupe R du synthon azoté, que par la variété d'aluminiques, magnésiens et zinciques aptes à réagir, dans des conditions expérimentales simples, avec de tels substrats.

Partie expérimentale

Introduction

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil Intersmat IGC 12M (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes analytiques de 2 m (diamètre: 0.63 cm), remplissage soit 20% SE30, soit 20% Carbowax 20M sur Chromosorb W, ou avec un appareil 90 P3 Aerograph (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes préparatives de 3 à 6 m (diamètre 0.95 cm) remplissage soit 30% SE30, soit 30% Carbowax 20M sur Chromosorb W.

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. Intensité des bandes: F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible.

Les spectres RMN ont été enregistrés en solution dans CDCl_3 à 60 MHz sur un appareil Perkin-Elmer R24A. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence.

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

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, d'un thermomètre, d'une ampoule à pression égalisée pour introduction des réactifs liquides et d'un dispositif permettant de travailler sous atmosphère d'azote.

Préparation des aluminiques α -insaturés

Ils sont préparés selon la réf. 24 au sein de l'éther anhydre à partir du bromure de crotyle et du bromo-1 butyne-2.

Préparation des magnésiens acétyléniques ou ényoniques fonctionnels

Ils sont préparés à 35°C , au sein d'un mélange éther/ CH_2Cl_2 *, par action du bromure d'éthylmagnésium (préparé dans l'éther) sur le dérivé propargylique correspondant, selon la réf. 25.

Préparation des zinciques dérivant d' α -bromoamides ou d' α -bromoesters

Ils sont préparés à 42°C , au sein du méthylal, respectivement à partir du N-diéthylbromoacétamide selon la réf. 27, du bromoacétate d'éthyle selon la réf. 28 et du méthylbromomalonate d'éthyle selon la réf. 29.

Préparation du magnésien dérivant de l'acétate de t-butyle

Il est préparé à 35°C , au sein de l'éther, par action du chlorure d'isopropylmagnésium sur l'acétate de t-butyle, selon la réf. 30.

* N.B.: L'emploi de CH_2Cl_2 comme co-solvant est indispensable pour solubiliser l'acétylénique métallé, en particulier lorsqu'une fonction alcool est présente; pour des exemples analogues, voir la réf 26.

Préparation des amines N-silylées (2) selon les références 9–15

Deux modes opératoires ont été utilisés:

(a) A une solution de 1 mol d'amine RNH₂ dans 450 ml d'éther, refroidie à -20 °C, on ajoute goutte à goutte 0.4 mol de chlorure de triméthylsilyle. Après la fin de l'addition, le milieu réactionnel est ramené à 20 °C, puis chauffé à reflux de l'éther pendant 4 h. Après refroidissement et filtration du chlorhydrate d'amine formé, l'éther est éliminé et l'amine N-silylée isolée par distillation sous pression ordinaire ou sous pression réduite.

(b) A une solution de 0.2 mol d'amine RNH₂ et de 0.8 mol de triéthylamine dans 100 ml de THF, on ajoute goutte à goutte, à 20 °C, 0.3 mol de chlorure de triméthylsilyle. Après la fin de l'addition, le milieu réactionnel est chauffé à reflux du THF pendant 2 h. Après refroidissement et filtration du chlorhydrate de triéthylamine formé, le solvant est éliminé sous vide et l'amine N-silylée est isolée par distillation sous pression réduite.

Produits obtenus:

Me₃SiNHCH₃ (**2a**). Eb. 70 °C/760 torr; $n_D^{20} = 1.3903$ [9,15]. IR (cm⁻¹): 3420f (NH); 1245F (Si-C). RMN (CDCl₃, δ, ppm): 0.10 (s, 10H, CH₃Si, NH); 2.45 (d, 3H, CH₃N).

Me₃SiNHCH(CH₃)₂ (**2b**). Eb. 98 °C/760 torr; $n_D^{20} = 1.3938$ [11,15]. IR (cm⁻¹): 3400f (NH); 1250F (Si-C). RMN (CDCl₃, δ, ppm): 0.08 (s, 9H, CH₃Si); 0.13 (s, 1H, NH); 1.08 (d, 6H, CH₃); 2.70–3.45 (m, 1H, CH).

Me₃SiNHC(CH₃)₃ (**2c**). Eb. 55 °C/85 torr; $n_D^{20} = 1.4035$ [5,10,15]. IR (cm⁻¹): 3380f (NH); 1250F (Si-C). RMN (CDCl₃, δ, ppm): 0.08 (s, 10H, CH₃Si, NH); 1.15 (s, 9H, CH₃).

Me₃SiNHC(CH₃)₂CH₂OSiMe₃ (**2d**). Eb. 83 °C/18 torr; $n_D^{20} = 1.4190$. IR (cm⁻¹): 3380f (NH); 1245F (Si-C); 1080F (Si-O-C). RMN (CDCl₃, δ, ppm): 0.05 et 0.12 (2s, 18H, CH₃Si); 0.70 (s, 1H, NH); 1.02 (s, 6H, CH₃); 3.10 (s, 2H, CH₂O).

Me₃SiNHC(CH₂CH=CH₂)₂CH₂OCH₃ (**2e**). Eb. 92 °C/9 torr; $n_D^{20} = 1.4528$. IR (cm⁻¹): 3380f (NH); 1245F (Si-C); 3080m, 1640m, 995F, 910F (CH₂=CH); 1110F (C-O-C). RMN (CDCl₃, δ, ppm): 0.08 (s, 9H, CH₃Si); 0.65 (s, 1H, NH); 2.10 (d, 4H, CH₂); 3.05 (s, 2H, CH₂O); 3.22 (s, 3H, CH₃O); 4.70–6.15 (m, 6H, CH₂=CH).

Me₃SiNHC(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₃ (**2f**). Eb. 78 °C/15 torr; $n_D^{20} = 1.4210$ [5,15]. IR (cm⁻¹): 3380f (NH); 1250F (Si-C). RMN (CDCl₃, δ, ppm): 0.05 (s, 10H, CH₃Si, NH); 0.95 (s, 9H, (CH₃)₃C); 1.15 (s, 6H, (CH₃)₂C); 1.37 (s, 2H, CH₂).

Me₃SiNHC(C₂H₅)₂C≡CH (**2g**). Eb. 66 °C/15 torr; $n_D^{20} = 1.4401$. IR (cm⁻¹): 3400f (NH); 3300F, 2120f, 625F (HC≡C); 1250F (Si-C). RMN (CDCl₃, δ, ppm): 0.08 (s, 9H, CH₃Si); 0.70–1.18 (m, 7H, CH₃, NH); 1.25–1.80 (m, 4H, CH₂); 2.12 (s, 1H, HC≡C).

Me₃SiNHCH₂CH₂CH₂NHSiMe₃ (**2h**). Eb. 88 °C/12 torr; $n_D^{20} = 1.4328$ [14,15]. IR (cm⁻¹): 3400f (NH); 1250F (Si-C). RMN (CDCl₃, δ, ppm): 0.10 (s, 10H, CH₃, NH); 1.42 (quint., 2H, CH₂); 2.15 et 2.27 (2t, 4H, CH₂N).

Préparation des gem-aminoéthers N-silylés (3)

Deux modes opératoires ont été utilisés selon que R est primaire (ou secondaire) ou bien tertiaire:

(c) A une solution de 0.1 mol de **2** dans 50 ml de THF, on additionne à -40 °C 0.11 mol de n-C₄H₉Li/hexane. On laisse revenir à 0 °C et on ajoute goutte à goutte

0.11 mol d'un éther chlorométhyle *. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est maintenu 15 h à cette température. Après filtration du chlorure de lithium formé, le solvant est éliminé et le *gem*-aminoéther isolé par distillation sous pression réduite. (d) A une solution de 0.1 mol de **2** dans 50 ml d'éther, on ajoute à 20 °C 0.11 mol de $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ /hexane. Le milieu est ensuite refroidi à 0 °C et on additionne goutte à goutte 0.11 mol d'éther chlorométhyle. On opère ensuite comme ci-dessus.

Produits obtenus

$\text{CH}_3\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{O-}n\text{-C}_4\text{H}_9$ (**3a**). Eb. 70 °C/14 torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4185$. IR (cm^{-1}): 1250F (Si-C); 1050F (C-O-C). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.15 (s, 9H, CH_3Si); 1.00 (t, 3H, CH_3); 1.15–1.80 (m, 4H, CH_2); 2.55 (s, 3H, CH_3N); 3.25 (t, 2H, CH_2O); 4.20 (s, 2H, NCH_2O).

$(\text{CH}_3)_2\text{CHN}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{O-}n\text{-C}_4\text{H}_9$ (**3b**). Eb. 89 °C/15 torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4255$. IR (cm^{-1}): 1250F (Si-C); 1070F (C-O-C). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.10 (s, 9H, CH_3Si); 0.90 (t, 3H, CH_3CH_2); 1.05 (d, 6H, CH_3CH); 1.20–1.75 (m, 4H, CH_2); 2.95–3.55 (m, 3H, CH_2O , CH); 4.18 (s, 2H, NCH_2O).

$(\text{CH}_3)_3\text{CN}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (**3c**). Eb. 64 °C/11 torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4305$ [5]. IR (cm^{-1}): 1250F (Si-C); 1040F (C-O-C). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.20 (s, 9H, CH_3Si); 1.20 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 3.10 (s, 3H, CH_3O); 4.22 (s, 2H, CH_2).

$\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{O-}n\text{-C}_4\text{H}_9$ (**3d**). Eb. 100 °C/0.5 torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4380$. IR (cm^{-1}): 1250F (Si-C); 1075F (Si-O-C, C-O-C). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.07 et 0.17 (2s, 18H, CH_3Si); 0.90 (t, 3H, CH_3); 1.10 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 1.15–1.70 (m, 4H, CH_2); 3.15 (t, 2H, CH_2O); 3.30 (s, 2H, CH_2OSi); 4.10 (s, 2H, NCH_2O).

$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (**3e**). Eb. 83 °C/0.05 torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4671$. IR (cm^{-1}): 3080m, 1640m, 995m, 915F ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1250F (Si-C); 1065F (C-O-C). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.12 (s, 9H, CH_3Si); 2.15 (d, 4H, CH_2); 3.00, 3.10 et 3.15 (3s, 8H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}$, CH_3O); 4.05 (s, 2H, NCH_2O); 4.60–6.10 (m, 6H, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{O-}n\text{-C}_4\text{H}_9$ (**3e'**). Eb. 102 °C/0.1 torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4660$. IR (cm^{-1}): 3080m, 1640m, 990F, 910F ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1250F (Si-C); 1075F (C-O-C). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.15 (s, 9H, CH_3Si); 0.90 (t, 3H, CH_3); 1.10–1.70 (m, 4H, CH_2); 2.18 (d, 4H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$); 2.95–3.55 (m, 7H, CH_3O , CH_2O); 4.15 (s, 2H, NCH_2O); 4.65–6.15 (m, 6H, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (**3f**). Eb. 108 °C/11 torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4390$ [5]. IR (cm^{-1}): 1250F (Si-C); 1050F (C-O-C). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.20 (s, 9H, CH_3Si); 0.95 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2.25 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 2.45 (s, 2H, CH_2); 3.05 (s, 3H, CH_3O); 4.10 (s, 2H, NCH_2O).

$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{O-}n\text{-C}_4\text{H}_9$ (**3f'**). Eb. 89 °C/0.5 torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4458$. IR (cm^{-1}): 1250F (Si-C); 1060F (C-O-C). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.18 (s, 9H, CH_3Si); 0.70–1.10 (m, 12H, CH_3CH_2 , $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 1.12–1.85 (m, 12H, $(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2$, CH_2); 3.10 (t, 2H, CH_2O); 4.05 (s, 2H, NCH_2O).

$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (**3g**). Eb. 98 °C/0.4 torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4621$. IR (cm^{-1}): 2240tf ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250F (Si-C); 1060F (C-O-C). RMN (CDCl_3 ,

* Parmi ces composés, le chlorométhyl méthyl éther a été signalé comme cancérogène et doit être utilisé avec les précautions appropriées.

δ , ppm): 0.20 (s, 9H, CH₃Si); 0.90 (t, 6H, CH₃); 1.25–1.90 (m, 4H, CH₂); 3.00 (s, 3H, CH₃OCH₂N); 3.25 (s, 3H, CH₃OCH₂C \equiv); 3.98 et 4.00 (2s, 4H, CH₂O). CH₃OCH₂N(SiMe₃)(CH₂)₃N(SiMe₃)CH₂OCH₃ (**3h**). Eb. 88 °C/0.1 torr; $n_D^{20} = 1.4476$. IR (cm⁻¹): 1250F (Si–C); 1065F (C–O–C). RMN (CDCl₃, δ , ppm): 0.10 (s, 18H, CH₃Si); 1.25–1.85 (m, 2H, CH₂); 2.45–2.90 (m, 4H, CH₂N); 3.15 (s, 6H, CH₃O); 4.20 (s, 4H, NCH₂O).

Mode opératoire général pour l'action d'un organométallique sur un gem-aminoéther

A une solution de 0.1 mol d'organométallique (dans son solvant de préparation) refroidie à 0 °C on ajoute, goutte à goutte, 0.08 mol (aluminiques α -insaturés) ou 0.05 mol (organométalliques fonctionnels) de *gem*-aminoéther en solution dans un volume égal de solvant approprié. Après la fin de l'addition, on laisse revenir à 20 °C, puis on maintient sous agitation à 20 °C pendant 15 h.

(1) *Cas des aluminiques*. Le milieu est traité par 200 ml d'une solution glacée de NaOH à 20%, puis extrait par 5 \times 50 ml d'éther. L'ensemble des phases organiques est traité par une solution de HCl à 20% jusqu'à obtention de pH = 1 pour la phase aqueuse et la phase organique est décantée. La phase aqueuse est traitée par une solution de NaOH à 20% jusqu'à pH = 13 de façon à libérer l'amine de son chlorhydrate. Après extraction à l'éther (5 \times 40 ml), séchage sur K₂CO₃ et élimination du solvant, l'amine (produit unique ou mélange) est isolée par distillation fractionnée.

Dans le cas des amines éthyléniques obtenues en mélange (95/5) des deux isomères, l'isomère majoritaire peut être obtenu pur par distillation fractionnée.

Les amines acétyléniques et alléniques obtenues en mélange sont difficilement séparables par distillation fractionnée; par contre elles peuvent être séparées par HPLC (colonne Nova Pak C 18, éluant PIC B 6 (acide hexane sulfonique)/acétonitrile: 25/75).

(2) *Cas des magnésiens*. Le milieu est traité par 200 ml d'une solution glacée, saturée de NH₄Cl et extrait par 5 \times 50 ml d'éther. En général, le traitement ultérieur est identique à celui utilisé dans le cas des aluminiques et les amines sont obtenues pures par distillation sous pression réduite.

Cas particuliers

Cas de **5ca**, **5cd** et **5ch**. La phase organique est concentrée, puis traitée par une solution 2N de HCl gaz dans l'éther; le précipité obtenu est filtré, dissous dans 50 ml d'alcool à 95, puis traité par le minimum de solution de NaOH à 20%. Après extraction à l'éther (5 \times 30 ml), séchage sur K₂CO₃ et élimination des solvants, l'amine est isolée par distillation sous pression réduite.

Cas de **5kc**. La phase organique est concentrée au maximum, le résidu est dilué dans 100 ml d'alcool à 95. Après addition de 0.5 g d'acide *para*-toluène sulfonique, le mélange est chauffé pendant 2 h à 60 °C [18]. L'alcool est éliminé sous pression réduite et l'amine isolée par distillation.

(3) *Cas des zinciques*. Le milieu est traité par 200 ml d'une solution ammoniacale à 20% et extrait par 5 \times 50 ml d'éther. La phase organique obtenue est concentrée au maximum et le résidu obtenu est dilué dans 100 ml d'alcool à 95. On opère ensuite comme pour **5kc**.

Cas particulier de **5id**. Un traitement supplémentaire est nécessaire pour libérer la fonction alcool [31]. L'amine *O*-silylée obtenue précédemment est diluée dans 60 ml de CH₃OH; après addition de 1 g de K₂CO₃, le mélange est maintenu sous

agitation pendant 3 h à 20 °C. Après filtration et élimination du méthanol, l'amino-alcool cristallise.

Amines secondaires obtenues

$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ (**5aa**). Eb. 104 °C/760 torr; $n_D^{20} = 1.4138$. Litt. [4]: Eb. 102 °C/760 torr; $n_D^{20} = 1.4138$. IR (cm^{-1}): 3315f (NH); 3080m, 1640m, 995F, 910F ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.95 (d, 3H, CH_3); 1.30 (s, 1H, NH); 1.90–2.60 (m, 3H, CH_2CH); 2.37 (s, 3H, CH_3N); 4.75–5.95 (m, 3H, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ (**5ba**). Eb. 116 °C/760 torr; $n_D^{20} = 1.4532$. Litt. [4]: Eb. 115 °C/760 torr; $n_D^{20} = 1.4532$. IR (cm^{-1}): 3310f (NH); 1955F, 840F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 1.50–1.85 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$, NH); 2.32 (s, 3H, CH_3N); 2.90–3.20 (m, 2H, CH_2N); 4.40–4.80 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$).

$\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NHCH}_3$ (**5ca**). Eb. 90 °C/0.5 torr; $n_D^{20} = 1.4911$. IR (cm^{-1}): 3200F (OH); 3300f (NH); 2240tf ($\text{C}\equiv\text{C}$). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 2.40 (s, 3H, CH_3N); 3.40 (t, 2H, CH_2N); 3.80 (s, 2H, OH, NH); 4.18 (t, 2H, CH_2O).

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ (**5ja**). Eb. 68 °C/15 torr; $n_D^{20} = 1.4230$. IR (cm^{-1}): 3340f (NH); 1725F, 1190F (CO–O–). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 1.25 (t, 3H, CH_3); 1.70 (s, 1H, NH); 2.30–3.05 (m, 4H, CH_2); 2.45 (s, 3H, CH_3N); 4.25 (q, 2H, CH_2O).

$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ (**5ab**). Eb. 70 °C/90 torr. IR (cm^{-1}): 3310tf (NH); 3080m, 1640m, 995m, 910F ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.80–1.20 (m, 10H, CH_3 , NH); 1.80–2.90 (m, 4H, CH, CH_2); 4.65–5.90 (m, 3H, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ (**5bb**). Eb. 79 °C/75 torr. IR (cm^{-1}): 3310tf (NH); 1965F, 845F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.95 (d, 6H, CH_3); 1.10 (s, 1H, NH); 1.50–1.85 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$); 2.40–2.90 (m, 1H, CH); 2.95–3.20 (m, 2H, CH_2N); 4.35–4.70 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$).

$\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ (**5cb**). Eb. 80 °C/0.1 torr; $n_D^{20} = 1.4692$. IR (cm^{-1}): 3300F (OH); 3310tf (NH); 2240tf ($\text{C}\equiv\text{C}$). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 1.00 (d, 6H, CH_3); 2.65–3.20 (m, 1H, CH); 3.30 (t, 2H, CH_2N); 3.55 (s, 2H, NH, OH); 4.05 (t, 2H, CH_2O).

$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ (**5ib**). Eb. 87 °C/0.1 torr; $n_D^{20} = 1.4562$. IR (cm^{-1}): 3310tf (NH); 1630F (amide). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.85–1.45 (m, 13H, CH_3 , NH); 2.15–2.95 (m, 5H, CH_2 , CH); 3.30 (q, 4H, CH_2NCO).

$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ (**5ac**). Eb. 74 °C/85 torr; $n_D^{20} = 1.4225$ [5]. IR (cm^{-1}): 3300tf (NH); 3080f, 1640f, 990m, 910F ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.95 (d, 3H, CH_3CH); 1.05 (s, 9H, CH_3C); 1.95–2.60 (m, 4H, CH– CH_2 et NH); 4.75–6.00 (m, 3H, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ (70%) + $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ (30%). Eb. 87–89 °C/90 torr.

Produit allénique (5bc). IR (cm^{-1}): 3320tf (NH); 1965m, 845 m ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.95 (s, 1H, NH); 1.05 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 1.60–1.80 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$); 3.05 (t, 2H, CH_2N); 4.50–4.85 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$).

Produit acétylénique (5b'c). IR (cm^{-1}): 3320tf (NH); 2250tf ($\text{C}\equiv\text{C}$). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.95 (s, 1H, NH); 1.05 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 1.65–1.85 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$); 2.05–2.40 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 2.40–2.80 (m, 2H, CH_2N).

$\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ (**5cc**). Eb. 92 °C/0.5 torr; F < 50 °C. IR (cm^{-1}): 3300F (OH); 3280tf (NH); 2240tf ($\text{C}\equiv\text{C}$). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 1.05 (s, 9H, CH_3); 3.30 (t, 2H, CH_2N); 3.45 (s, 2H, OH, NH); 4.15 (t, 2H, CH_2O).

$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ (**5dc**). Eb. $90^\circ\text{C}/12$ torr; $n_D^{20} = 1.4502$. IR (cm^{-1}): 3315tf (NH); 2240tf (C \equiv C); 1100F (C–O–C). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 1.08 (s, 10H, CH_3 , NH); 2.28 (s, 3H, CH_3O); 3.35 (t, 2H, CH_2N); 4.10 (t, 2H, CH_2O).

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ (**5ec**). Eb. $100^\circ\text{C}/13$ torr; $n_D^{20} = 1.4594$. IR (cm^{-1}): 3280tf (NH); 2240tf (C \equiv C). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 1.10 (s, 10H, CH_3 , NH); 2.20 (s, 6H, CH_3N); 3.15 (t, 2H, CH_2N); 3.35 (t, 2H, CH_2NH).

cyclo- $\text{C}_6\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ (**5fc**). Eb. $97^\circ\text{C}/0.1$ torr; $n_D^{20} = 1.5042$. IR (cm^{-1}): 3320tf (NH); 2200tf (C \equiv C); 3020f, 1630tf, 840m (CH=C). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 1.10 (s, 10H, CH_3 , NH); 1.30–1.80 (m, 4H, CH_2); 1.85–2.20 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$); 3.45 (s, 2H, CH_2N); 5.80–6.10 (m, 1H, CH=).

$\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CHC}\equiv\text{CCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ -(*E*) (**5gc**). F = 75°C . IR (cm^{-1}): 3300F (OH); 3280tf (NH); 2240f (C \equiv C); 3040f, 1630f, 950F (CH=CH-*E*). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 1.10 (s, 9H, CH_3); 3.20 (s, 2H, NH, OH); 3.40 (d, 2H, CH_2N); 4.05 (d, 2H, CH_2O); 5.40–6.35 (m, 2H, CH=CH, *J* 15.8 Hz).

$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHC}\equiv\text{CCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ -(*E*) (**5hc**). Eb. $92^\circ\text{C}/0.2$ torr; $n_D^{20} = 1.4831$. IR (cm^{-1}): 3320tf (NH); 2230tf (C \equiv C); 3030f, 1635f, 955F (CH=CH-*E*); 1120F (C–O–C). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 1.10 (s, 3H, CH_3); 1.35 (s, 1H, NH); 3.25 (s, 3H, CH_3O); 3.40 (d, 2H, CH_2N); 3.85 (d, 2H, CH_2O); 5.40–6.35 (m, 2H, CH=CH, *J* 16 Hz).

$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ (**5ic**). Eb. $77^\circ\text{C}/0.1$ torr; $n_D^{20} = 1.4535$. IR (cm^{-1}): 3310tf (NH); 1630F (amide). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 1.05 (s, 9H, CH_3); 1.15 (t, 6H, CH_3CH_2); 1.75 (s, 1H, NH); 2.25–2.95 (m, 4H, CH_2); 3.30 (q, 4H, CH_2CH_3).

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ (**5je**). Eb. $86^\circ\text{C}/15$ torr; $n_D^{20} = 1.4267$. IR (cm^{-1}): 3330tf (NH); 1730F, 1170F (CO–O–). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 1.05 (s, 9H, CH_3); 1.20 (t, 3H, CH_3CH_2); 1.65 (s, 1H, NH); 2.25–2.90 (m, 4H, CH_2); 4.05 (q, 2H, CH_2O).

$(\text{CH}_3)_3\text{COCOCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ (**5ke**). Eb. $97^\circ\text{C}/17$ torr; $n_D^{20} = 1.4224$. IR (cm^{-1}): 3320tf (NH); 1720F, 1145F (CO–O–). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 1.08 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C–N}$); 1.40 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C–O}$); 1.75 (s, 1H, NH); 2.15–2.90 (m, 4H, CH_2).

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCO})_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ (**5le**). Eb. $82^\circ\text{C}/0.1$ torr; $n_D^{20} = 1.4321$. IR (cm^{-1}): 3340tf (NH); 1720F, 1110F (CO–O–). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 1.05 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 1.25 (t, 6H, CH_3CH_2); 1.42 (s, 3H, CH_3); 2.85 (s, 2H, CH_2N); 3.65 (s, 1H, NH); 4.15 (q, 4H, CH_2O).

$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$ (**5ad**). Eb. $96^\circ\text{C}/13$ torr; $n_D^{20} = 1.4578$. IR (cm^{-1}): 3300F (OH); 3290f (NH); 3080m, 1640m, 990m, 910F (CH $_2$ =CH). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.80–1.15 (m, 9H, CH_3); 1.95–2.50 (m, 5H, CH_2CH , NH, OH); 3.10 (s, 2H, CH_2O); 4.70–5.90 (m, 3H, CH $_2$ =CH).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$ (70)/ $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$ (30). Eb. $65\text{--}68^\circ\text{C}/0.1$ torr.

Amine allénique (**5bd**). IR (cm^{-1}): 3380F (OH); 3400m (NH); 1965F, 845F (CH $_2$ =C=C). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 1.00 (s, 6H, CH_3); 1.55–1.85 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{C}\equiv$); 1.95–2.50 (m, 2H, NH, OH); 2.85–3.10 (m, 2H, CH_2N); 3.15 (s, 2H, CH_2O); 4.45–4.75 (m, 2H, CH $_2$ =C=C).

Amine acétylénique (**5b'd**). IR (cm^{-1}): 3380F (OH); 3400m (NH); 2240tf (C \equiv C). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 1.00 (s, 6H, CH_3); 1.55–1.85 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{C}\equiv$); 1.95–2.70 (m, 6H, CH_2CH_2 , NH, OH); 3.15 (s, 2H, CH_2O).

$\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$ (**5cd**). Produit isolé en “trap to trap”; $n_D^{20} =$

1.4730. IR (cm^{-1}): 3300F (OH); 3280f (NH); 2240tf ($\text{C}\equiv\text{C}$). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 1.00 (s, 6H, CH_3); 3.00–3.85 (m, 7H, CH_2 , NH, OH); 4.10 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$). $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$. Eb. $125^\circ\text{C}/0.1$ torr; $n_D^{20} = 1.4550$. IR (cm^{-1}): 3320f (NH); 1630F (amide); 1250F, 840F, 750m (Si–C); 1090F (Si–O–C). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.10 (s, 9H, CH_3Si); 0.80–1.35 (m, 12H, CH_3); 1.75 (s, 1H, NH); 2.05–2.80 (m, 4H, CH_2); 3.00–3.50 (m, 6H, CH_2O , CH_2NCO). $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$ (**5id**). F < 50°C . IR (cm^{-1}): 3300 large (OH); 3270m (NH); 1620F (amide). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.75–1.35 (m, 12H, CH_3); 2.10–2.75 (m, 4H, CH_2CH_2); 2.95–3.50 (m, 8H, CH_2NCO , NH, OH, CH_2O).

$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (**5ae**). Eb. $110^\circ\text{C}/12$ torr; $n_D^{20} = 1.4698$. IR (cm^{-1}): 3310tf (NH); 3080m, 1640m, 995m, 910F ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1110F (C–O–C). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.95 (d, 3H, CH_3); 1.10 (s, 1H, NH); 1.95–2.60 (m, 7H, CH_2CH , CH_2); 3.05 (s, 2H, CH_2O); 3.25 (s, 3H, CH_3O); 4.65–6.10 (m, 9H, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (60) / $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (40). Eb. $116\text{--}120^\circ\text{C}/12$ torr.

Amine allénique (**5be**). IR (cm^{-1}): 3315tf (NH); 3080m, 1640m, 995m, 910F ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1965m, 850m ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1110F (C–O–C). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 1.45 (s, 1H, NH); 1.45–1.70 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{C}\equiv$); 1.75–2.20 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$); 2.80–3.30 (m, 4H, CH_2N , CH_2O); 3.20 (s, 3H, CH_3O); 4.35–4.65 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 4.65–6.10 (m, 6H, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

Amine acétylénique (**5b'g**). IR (cm^{-1}): 3315tf (NH); 3080m, 1640m, 995m, 910F ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 2240tf ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1110F (C–O–C). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 1.45 (s, 1H, NH); 1.45–1.70 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{C}\equiv$); 1.75–2.60 (m, 8H, CH_2); 3.00 (s, 2H, CH_2O); 3.20 (s, 3H, CH_3O); 4.65–6.10 (m, 6H, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

$\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (**5ce**). Produit isolé en “trap to trap”; $n_D^{20} = 1.4869$. IR (cm^{-1}): 3350F (OH); 3300tf (NH); 2240tf ($\text{C}\equiv\text{C}$); 3080m, 1640m, 995m, 910F ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1110F (C–O–C). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 1.90–2.35 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$); 2.90 (s, 2H, OH, NH); 2.95–3.60 (m, 7H, CH_3OCH_2 , CH_2N); 4.15 (t, 2H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{O}$); 4.70–6.15 (m, 6H, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (**5ie**). Produit isolé en “trap to trap”; $n_D^{20} = 1.4784$. IR (cm^{-1}): 3315tf (NH); 3080m, 995m, 910F ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1640F (amide); 1110F (C–O–C). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.90–1.35 (m, 6H, CH_3); 1.70 (s, 1H, NH); 1.95–2.28 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$); 2.30–2.95 (m, 4H, CH_2CH_2); 3.00–3.55 (m, 9H, CH_3OCH_2 , CH_2NCO); 4.70–6.10 (m, 6H, $\text{CH}_2=\text{CH}$). $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (**5af**). Eb. $91^\circ\text{C}/12$ torr; $n_D^{20} = 1.4438$ [5]. IR (cm^{-1}): 3380tf (NH); 3080f, 1640f, 995m, 915F ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.80–1.00 (m, 12H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, CH_3CH); 1.05 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 1.32 (s, 2H, CH_2); 1.80–2.50 (m, 4H, CH_2N , $\text{CHC}=\text{}$, NH); 4.70–5.95 (m, 3H, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH-t-Octyl} + \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{NH-t-Octyl}$ (50/50). Eb. $103\text{--}105^\circ\text{C}/13$ torr [5].

Amine allénique (**5bf**). IR (cm^{-1}): 3340tf (NH); 1960m, 840m ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.98 (s, 10H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, NH); 1.10 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 1.42 (s, 2H, CH_2); 1.60–1.85 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{C}\equiv$); 2.95–3.15 (m, 2H, CH_2N); 4.50–4.85 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$).

Amine acétylénique (**5b'f**). IR (cm^{-1}): 3340tf (NH); 2230tf ($\text{C}\equiv\text{C}$). RMN (CDCl_3 ,

δ , ppm): 0.98 (s, 10H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, NH); 1.10 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 1.42 (s, 2H, CH_2); 1.60–1.85 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$); 2.05–2.45 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$); 2.45–2.85 (m, 2H, CH_2N). $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (**5cf**). Eb. $128^\circ\text{C}/0.05$ torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4811$. IR (cm^{-1}): 3320F (OH); 3280f (NH); 2220tf ($\text{C}=\text{C}$). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.95 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 1.12 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 1.40 (s, 2H, CH_2); 3.05–3.60 (m, 4H, CH_2N , NH, OH); 4.10 (t, 2H, CH_2O).

$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (**5if**). Eb. $125^\circ\text{C}/0.5$ torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4655$. IR (cm^{-1}): 3320f (NH); 1635F (amide). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.70–1.50 (m, 22H, CH_3 , NH); 1.35 (s, 2H, CH_2); 2.05–2.85 (m, 4H, CH_2-CH_2); 3.26 (q, 4H, CH_2NCO).

$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3$ (**5ag**). Eb. $79^\circ\text{C}/0.07$ torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4629$. IR (cm^{-1}): 3320tf (NH); 2250tf ($\text{C}\equiv\text{C}$); 3080m, 1640m, 995m, 910F ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 1100F ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.70–1.20 (m, 10H, CH_3 , NH); 1.50 (q, 4H, CH_2); 1.85–2.40 (m, 1H, CH); 2.50 (d, 2H, CH_2N); 3.30 (s, 3H, CH_3O); 4.05 (s, 2H, CH_2O); 4.75–6.05 (m, 3H, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3$ (60)/ $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3$ (40). Eb. $90-95^\circ\text{C}/0.05$ torr.

Amine allénique (**5bg**). IR (cm^{-1}): 3320tf (NH); 2250tf ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1965m, 850m ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$); 1100F ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.70–1.20 (m, 7H, CH_3 , NH); 1.30–1.95 (m, 7H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$, CH_2); 2.90–3.15 (m, 2H, CH_2N); 3.20 (s, 3H, CH_3O); 3.95 (s, 2H, CH_2O); 4.35–4.70 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$).

Amine acétylénique (**5b'q**). IR (cm^{-1}): 3320tf (NH); 2250 tf et 2230 tf ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1100F ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.70–1.20 (m, 7H, CH_3 , NH); 1.30–1.95 (m, 7H, $\text{CH}_3\text{C}\equiv$, CH_2); 1.95–2.85 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv$); 3.20 (s, 3H, CH_2O); 3.95 (s, 2H, CH_2O).

$\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3$ (**5cg**). Produit isolé en “trap to trap”; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4853$. IR (cm^{-1}): 3320F (OH); 3300tf (NH); 2250tf et 2230tf ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1100F ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.92 (t, 6H, CH_3); 1.60 (q, 4H, CH_2); 2.65 (s, 2H, NH, OH); 3.35 (s, 3H, CH_3O); 3.45 (t, 2H, CH_2N); 4.10 (s, 2H, CH_2O); 4.20 (t, 2H, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2$).

$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3$ (**5ig**). Produit isolé en “trap to trap”; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4800$. IR (cm^{-1}): 3320tf (NH); 2230tf ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1635f (amide); 1100F ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.70–1.25 (m, 13H, CH_3 , NH); 1.55 (q, 4H, CH_2); 2.15–2.90 (m, 4H, CH_2CH_2); 3.25 (s, 3H, CH_3O); 3.30 (q, 4H, CH_2NCO); 4.00 (s, 2H, CH_2O).

$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ (**5ah**). Eb. $88^\circ\text{C}/0.3$ torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4669$. IR (cm^{-1}): 3300f (NH); 3080m, 1640m, 995m, 910F ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 0.85 (s, 2H, NH); 0.95 (d, 6H, CH_3); 1.20–1.80 (m, 2H, CH_2); 1.82–2.85 (m, 10H, CH_2N , CH); 4.65–6.10 (m, 6H, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}=\text{CH}_2$ (**5bh**). Produit isolé en “trap to trap”; $n_{\text{D}}^{20} = 1.5070$. IR (cm^{-1}): 3300f (NH); 1960F, 845F ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 1.25–2.00 (m, 10H, CH_3 , CH_2 , NH); 2.55 (t, 4H, CH_2N); 2.90–3.15 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 4.30–4.55 (m, 4H, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$).

$\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}_2\text{OH}$ (**5ch**). IR (cm^{-1}): 3300F (OH); 3280m (NH); 2240tf ($\text{C}\equiv\text{C}$). RMN (CDCl_3 , δ , ppm): 1.30–1.95 (m, 2H, CH_2); 2.35–3.00 (m, 4H, CH_2N); 3.05–3.65 (m, 4H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{N}$); 4.20 (t, 4H, CH_2O); 7.25 (s, 4H, OH, NH).

Réduction de l'amine acétylénique (5dc)

(1) *Mode opératoire pour la semi-réduction par voie catalytique selon les références 20–22.* Une solution de 0.05 mol (4.95 g) d'amine acétylénique dans 40 ml d'éthanol absolu est traitée par l'hydrogène, à 20 °C 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 et l'alcool est évaporé sous vide. L'amine éthylénique Z est isolée par distillation sous pression réduite.

(2) *Mode opératoire pour la semi-réduction par voie chimique selon les références 20, 21 et 23.* A une suspension de 0.03 mol (1.2 g) de LiAlH_4 dans 50 ml de THF (distillé sur LiAlH_4), on ajoute goutte à goutte une solution de 0.02 mol (2 g) d'amine acétylénique dans 10 ml de THF en maintenant la température du milieu réactionnel à 20 °C. Après 3 h d'agitation à 20 °C, le milieu est refroidi à 0 °C, puis hydrolysé par 50 ml d'eau glacée. Après filtration du solide et séparation de la phase organique, la phase aqueuse est extraite en continu par de l'éther pendant 48 h. Ces phases organiques sont réunies, séchées sur K_2CO_3 et filtrées. Après évaporation des solvants, l'amine éthylénique E est isolée par distillation sous pression réduite.

Produits obtenus

$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ -(Z). Eb. 85 °C/16 torr; $n_D^{20} = 1.4382$; Rdt. 75%. IR (cm^{-1}): 3320f (NH); 3020m, 1665f, 720tf (CH=CH-(Z)); 1105F (C–O–C). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.50 (s, 1H, NH); 1.02 (s, 9H, CH_3); 3.17 (s, 3H, CH_3O); 3.00–3.35 (m, 2H, CH_2N); 3.85–4.00 (m, 2H, CH_2O); 5.15–5.80 (m, 2H, CH=). Le spectre RMN (et la CPG) montre la présence d'une faible quantité du composé saturé: < 5%.

$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ -(E). Eb. 86 °C/16 torr; $n_D^{20} = 1.4414$; Rdt. 78%. IR (cm^{-1}): 3305tf (NH); 3020tf, 1670f, 970F (CH=CH-(E)); 1120F (C–O–C). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.65 (s, 1H, NH); 1.05 (s, 9H, CH_3); 3.12 (s, 3H, CH_3O); 3.00–3.30 (m, 2H, CH_2N); 3.60–3.90 (m, 2H, CH_2O); 5.20–5.95 (m, 2H, CH=).

Bibliographie

- 1 M. Tramontini, *Synthesis*, (1973) 703–775 et réf. incluses.
- 2 G. Barluenga, A.M. Bayon et G. Asensio, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1983) 1109.
- 3 L.E. Overman et R.M. Burk, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 1635.
- 4 G. Courtois, D. Mesnard et L. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr. II*, (1986) 449 et réf. incluses.
- 5 G. Courtois, D. Mesnard, B. Dugue et L. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, II (1987) 93.
- 6 G. Courtois et L. Miginiac, *Tetrahedron Lett.*, 28 (1987) 1659.
- 7 R.B. Wagner et H.D. Zook, *Synthetic Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1953, p. 653.
- 8 B.B. Allen et H.J. Henze, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939) 1790.
- 9 R.O. Sauer et R.H. Hasek, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 241.
- 10 R.M. Pike, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 232.
- 11 A.W. Jarvie et D. Lewis, *J. Chem. Soc.*, (1963) 1073.
- 12 J.P. Hardy et W.D. Cumming, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 928.
- 13 M.J. Calverley, *Synth. Comm.*, 13 (1983) 601.
- 14 L. Kirkofer, H.P. Kuhlthau et A. Ritter, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 2810.
- 15 A.E. Pierce, *Silylation of organic compounds*, Pierce Chemical Company, Rockford, Illinois, U.S.A., 1968, p. 191–194 et réf. incluses.
- 16 E.H. Amonoo-Neizer, R.A. Shaw et D.O. Skovlin, *J. Chem. Soc.*, (1965) 2997.
- 17 P. Paetzold, C. Von Plotho et C. Schmid, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1101.
- 18 T. Morimoto, T. Takahashi et M. Sekiya, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1984) 794.

- 19 H.J. Bestmann et G. Wolfel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 53.
- 20 G. Courtois, M. Harama et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 198 (1980) 1.
- 21 G. Courtois et Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr. II*, (1982) 395, (1983) 21 et 148.
- 22 R.L. Augustine, *Catalytic Hydrogenation*, M. Dekker, New York, 1965, p. 69.
- 23 B. Grant et C. Djerassi, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 968.
- 24 M. Gaudemar, *Ann. Chim. Fr.*, [13] 1 (1956) 161; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 974.
- 25 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971, p. 39.
- 26 H.G. Viehe et M. Reinstein, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 2557.
- 27 J. Cure et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 2418.
- 28 J. Cure et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3244.
- 29 J. Cure et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 2471.
- 30 J.E. Dubois et S. Molnarfi, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 779.
- 31 L.E. Overman, M.E. Okazaki et P. Mishra, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 4391.
- 32 B. Mauze et L. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3832.
- 33 B. Mauze, J. Pomet, M.L. Martin et L. Miginiac, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 270 (1970) 562.