

*Journal of Organometallic Chemistry*, 101 (1975) 249—258  
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## INFLUENCE DE QUELQUES FACTEURS DANS L'ACYLATION, PAR L'ANHYDRIDE ACETIQUE, DES BASES DE SCHIFF METALLEES PAR DES ORGANOMETALLIQUES

JACQUES THOMAS

*Laboratoire de Chimie Organométallique, bâtiment 411, Université Paris-Sud,  
Centre d'Orsay, 91405 Orsay (France)*

(Reçu le 26 mai 1975)

### Summary

Acylation by  $\text{Ac}_2\text{O}$  of Schiff bases metallated by organometallic compounds leads, under kinetic control, to competitive N- and C-substitutions whose orientation depends on certain factors. The nature of the solvent has no influence, but the nature of the substituent at nitrogen does affect the regioselectivity of the reaction, since with an electron-donating substituent C-acylation is increased. The nature of the metal also influences regioselective reactions. With a magnesium compound regioselectivity towards carbon occurs, while with a cadmium compound regioselectivity towards nitrogen is predominant.

### Résumé

L'acylation, par  $\text{Ac}_2\text{O}$ , des bases de Schiff métallées par des organométalliques, conduit sous contrôle cinétique à des N- et C-substitutions compétitives dont l'orientation dépend de certains facteurs. La nature du solvant n'a aucune influence sur la compétition. En revanche, la nature du substituant lié à l'azote joue un rôle notable, puisqu'avec un substituant donneur d'électrons on augmente la C-acylation. La nature du métal permet d'accéder à des réactions régiosélectives. Ainsi, on peut obtenir la régiosélectivité sur le carbone à partir d'un magnésien, tandis qu'à partir d'un cadmien on peut obtenir la régiosélectivité sur l'azote.

---

### Introduction

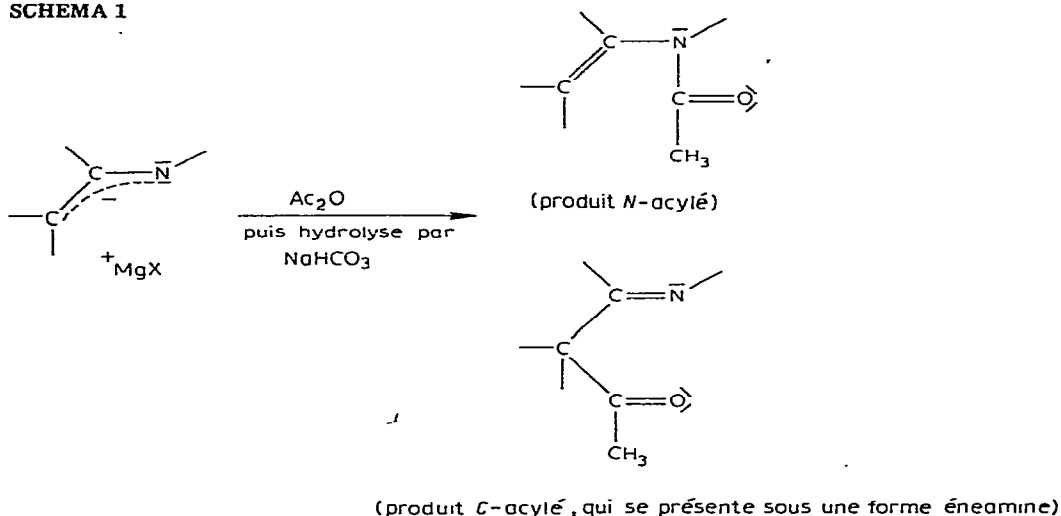
Les bases de Schiff métallées soit par un réactif de Grignard [1-4], soit par un amidure de lithium [5-8], ont fait l'objet de travaux, certains très récents, aboutissant essentiellement à la création de liaisons carbone-carbone. Wittig et

Reiff [5] signalent qu'un réactif acylant comme un chlorure d'acide permet d'obtenir la formation d'une liaison azote-carbone de façon appréciable.

Nous avons alors voulu étudier la réaction compétitive d'un réactif acylant tel que  $\text{Ac}_2\text{O}$  avec des bases de Schiff métallées par différents organométalliques.

Dans une note récente [9], nous rapportons nos premiers résultats. Ainsi, l'acylation de la *N*-cyclohexylidèneaniline métallée par un réactif de Grignard conduit à une réaction avec les deux sites de l'anion ambident (Schéma 1).

SCHEMA 1



Nous avons montré que: si la réaction est soumise à un contrôle cinétique, on n'observe que les produits *N*- et *C*-acylés, ce dernier alors prépondérant n'a pas la possibilité de s'isomériser car on évite au maximum la réversibilité; si on laisse s'opérer la réversibilité, la réaction étant alors soumise à un contrôle thermodynamique, on favorise la formation du produit *N*-acylé.

Dans ce présent travail, nous rapportons l'étude, sous contrôle cinétique, de l'influence de différents facteurs susceptibles d'orienter les *N*- et *C*-substitutions; aucun travail de ce genre ne paraissant avoir été effectué dans le cas des bases de Schiff métallées.

Nous nous sommes proposés d'examiner l'influence de la nature du solvant, du métal de l'organométallique, et de la structure de la base de Schiff initiale.

## Résultats

Remarquons que: Dans les conditions précisées précédemment, nous avons constaté que les différents organométalliques utilisés ne permettent pas d'obtenir les produits correspondant à l'addition ou la réduction. La seule réaction susceptible d'être observée est, dans tous les cas, l'"énolisation". Le zincique symétrique, contrairement au zincique "in situ", ne métalle pas la base de Schiff même après un temps de contact de 40 h au reflux de l'éther. On peut donc en conclure que la présence de  $\text{MgBr}_2$  permet au zincique d'"énoliser" la base de Schiff, comme elle lui permet de s'additionner beaucoup plus facilement sur les bases de Schiff non "énolisables" telles que les *N*-benzylidèneanilines [10].

Dans des conditions opératoires identiques, les rendements en acylation totale sont toujours beaucoup plus élevés avec  $R = Ph$  qu'avec  $R = \text{cyclohexyle}$ .

Il semble donc que, des deux facteurs suivants: acidité et basicité de la base de Schiff considérée, dont dépend essentiellement la possibilité d'"énolisation" d'un tel composé, ce soit l'acidité le facteur déterminant. En effet, comparée à la *N*-cyclohexylidèncyclohexylamine, la *N*-cyclohexylidènaniline est moins basique mais plus acide en raison de la possibilité de délocalisation du doublet libre de l'azote avec le noyau aromatique [11], or c'est elle qui s'"éno-lise" le plus facilement.

En ce qui concerne l'acylation des bases de Schiff métallées, les résultats essentiels tirés du Tableau 1 sont les suivants:

(a) La nature du solvant ne joue pratiquement aucun rôle. En effet, quelle que soit la base de Schiff métallée par  $Et_2Mg$ , les pourcentages relatifs ne varient pratiquement pas quand on remplace  $Et_2O$  par le THF ou l'HMPT.

(b) La nature du substituant lié à l'azote de la base de Schiff initiale joue un rôle notable. Quand on substitue le groupe phényle par le groupe cyclohexyle, on augmente toujours la *C*-acylation.

(c) La nature du métal de l'organométallique joue un rôle prépondérant. En effet, quand on remplace un magnésien par un zincique ou cadmien "in situ", on inverse l'acylation, en permettant même l'obtention d'acylations totalement régiosélectives.

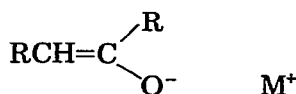
Bien qu'il soit difficile d'expliquer théoriquement ces faits expérimentaux, nous tenterons une interprétation à partir de certains résultats relatifs à l'acylation d'énolates métalliques réalisée dans des conditions comparables.

## Discussion

D'après les mises au point de Gompper [12] et House [13] sur la réactivité des anions ambidents, il est attendu [14] que les réactions des énolates métalliques des types I (liaison covalente carbone—métal) et II (paire d'ions dissociés), avec un réactif acylant, conduiront essentiellement à une *O*-acylation.

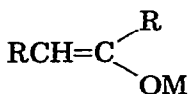


(I)

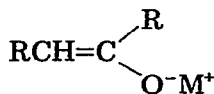


(II)

En revanche, les énolates des types III (liaison covalente oxygène—métal) et IV (paire d'ions en contact) devraient conduire essentiellement à une *C*-acylation.



(III)



(IV)

Ces prévisions sont confirmées par divers résultats concernant l'acylation d'énolates métalliques dont les structures ont été définies.

TABLEAU I  
 ACYLATION, SOUS CONTRÔLE CINÉTIQUE, DE cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>=NR<sup>a</sup> MÉTALLE PAR DIFFÉRENTS ORGANOMÉTALLIQUES

R	Agent métallant	Base de Schiff métallée dans	Ac <sub>2</sub> O dans	N-acylation (% relatif) <sup>b</sup>	C-acylation (% relatif) <sup>b</sup>	Acylation totale (%)
Ph	Et <sub>2</sub> Mg	Et <sub>2</sub> O	Et <sub>2</sub> O	23	77	100
cyclohexyle	Et <sub>2</sub> Mg	Et <sub>2</sub> O	Et <sub>2</sub> O	0	100	100
Ph	Et <sub>2</sub> Mg	THF	THF	17	83	100
cyclohexyle	Et <sub>2</sub> Mg	THF	THF	2	98	100
Ph	Et <sub>2</sub> Mg	HMPT <sup>c</sup>	Et <sub>2</sub> O	29	71	100
cyclohexyle	Et <sub>2</sub> Mg	HMPT <sup>c</sup>	Et <sub>2</sub> O	0	100	100
Ph	Et <sub>2</sub> Mg	HMPT <sup>c</sup>	THF	30	70	100
Ph	Et <sub>2</sub> Zn	Et <sub>2</sub> O	Et <sub>2</sub> O	0	0	0
Ph	"Et <sub>2</sub> Zn, 2MgBr <sub>2</sub> "	Et <sub>2</sub> O	Et <sub>2</sub> O	100	0	100
cyclohexyle	"Et <sub>2</sub> Zn, 2MgBr <sub>2</sub> "	Et <sub>2</sub> O	Et <sub>2</sub> O	73	27	100
Ph	"Et <sub>2</sub> Cd, 2MgBr <sub>2</sub> "	Et <sub>2</sub> O	Et <sub>2</sub> O	100	0	100
cyclohexyle	"Et <sub>2</sub> Cd, 2MgBr <sub>2</sub> "	Et <sub>2</sub> O	Et <sub>2</sub> O	89	11	100

Réaction de métallation:

base de Schiff pure; [organométallique] 0,5 M; temps de réaction 20 h avec l'organomagnésien et 30 h avec les organozincien et cadmien "in situ", au reflux du solvant.

Réaction d'acylation:

[base de Schiff métallée]<sup>d</sup> 0,25 M; [Ac<sub>2</sub>O], 0,25 M; température, 0° C; temps de réaction, temps de l'introduction<sup>e</sup> goutte à goutte, soit 15 min.

<sup>a</sup> L'action de Ac<sub>2</sub>O sur cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>=NR, dans les conditions décrites ci-dessus, ne conduit à aucun des produits N- et C-acylés. <sup>b</sup> Les rendements sont déterminés par dosages en CPV. Les pourcentages relatifs sont reproductibles à 5% près. <sup>c</sup> La base de Schiff métallée est préparée dans Et<sub>2</sub>O qui est ensuite remplacé par l'HMPT. <sup>d</sup> Concentration basée sur celle de la base de Schiff de départ. <sup>e</sup> La solution de base de Schiff métallée est introduite dans la solution d'Ac<sub>2</sub>O qui est en quantité excéd.

Ainsi, les énolates mercuriques, qui possèdent une structure du type I, ne s'acylent pratiquement qu'à l'oxygène [14]. L'acylation des éthers d'énols silylés, lesquels possèdent une structure du type III, se produit sur le carbone [15]. Rapportons enfin qu'en solution dans un solvant non polaire, les énolates métalliques possédant une structure du type IV paraissent acquérir une structure du type II dans un solvant beaucoup plus polaire [14], ce qui se traduit par une augmentation de la O-acylation avec l'augmentation de polarité du solvant [14, 16-19].

Lorsqu'on substitue l'azote à l'oxygène, on peut raisonnablement s'attendre à observer une évolution comparable dans l'acylation des "énolates" métalliques correspondant aux structures I, II, III et IV.

TABLEAU 2

EVOLUTION DE L'ACYLATION COMPETITIVE EN FONCTION DE LA NATURE DE L'HETERO-ATOME

Anion	Cation	Agent acylant	Solvant	O- ou N-acylation (%)	C-acylation (%)	Réf.
	BrMg <sup>+</sup>	Ac <sub>2</sub> O	Et <sub>2</sub> O	54	46	19
	BrMg <sup>+</sup>	Ac <sub>2</sub> O	Et <sub>2</sub> O	(37) 52	(34) 48	16
	BrMg <sup>+</sup>	Ac <sub>2</sub> O	Et <sub>2</sub> O	(15) 33	(30) 67	
	Mg <sup>2+</sup> /2	Ac <sub>2</sub> O	Et <sub>2</sub> O	(41) 49	(43) 51	14
	Mg <sup>2+</sup> /2	Ac <sub>2</sub> O	Et <sub>2</sub> O	(25) 37	(43) 63	14
	Mg <sup>2+</sup> /2	Ac <sub>2</sub> O	Et <sub>2</sub> O	(15) 23	(50) 77	
	Mg <sup>2+</sup> /2	Ac <sub>2</sub> O	Et <sub>2</sub> O	(0) 0	(35) 100	

Il nous a paru intéressant de dresser un tableau des résultats (Tableau 2) obtenus à l'issue de l'acylation, réalisée dans des conditions semblables, d'une part de certains énolates métalliques et, d'autre part d'"énolates" métalliques de structures aussi comparables que possible dans certains cas. Nous constatons que l'acylation réalisée, sous contrôle cinétique, à partir d'un même réactif acylant et dans le même solvant, conduit toujours à une substitution plus importante sur l'hétéroatome quand celui-ci est l'oxygène.

La différence d'électronégativité entre le carbone et l'azote est plus faible que celle entre le carbone et l'oxygène. On peut donc penser que lorsqu'on substitue l'azote à l'oxygène dans un énolate magnésien possédant une structure du type IV (avec un certain pourcentage de III) [14], l'"énolate" correspondant acquiert une structure plus proche de III. Ceci doit se traduire par, d'une part une liaison hétéroatome—magnésium plus covalente et, d'autre part relativement à l'hétéroatome une densité de charge résiduelle plus importante sur le carbone. Ce dernier plus nucléophile conduit à une C-acylation plus facile.

Le rôle négligeable du solvant dans l'acylation des bases de Schiff métallées par un magnésien peut maintenant s'interpréter.

En général, dans un solvant aprotique peu polaire comme  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\epsilon = 4.33$  [20], la dissociation anion—cation est très faible, la réactivité se manifestant essentiellement par la paire d'ions. Lorsqu'on augmente la polarité du solvant, par exemple en remplaçant  $\text{Et}_2\text{O}$  par le THF,  $\epsilon = 7.58$  [20], ou mieux par l'HMPT,  $\epsilon = 30$  [20], il se produit en principe un relâchement de l'interaction anion—cation qui conduit à une nette augmentation de la proportion en produit O-acylé [19].

Il ne peut en être ainsi avec un "énolate" magnésien puisque, comme nous l'avons dit, la charge négative de l'anion ambident est davantage neutralisée par une liaison N—Mg à caractère covalent plus prononcé. Les densités de charge relatives sur l'azote et le carbone ne seront donc guère affectées par un changement de milieu, même si celui-ci devient très polaire.

En ce qui concerne maintenant le groupe substituant fixé sur l'azote dans la base de Schiff initiale, l'effet correspondant observé est de nature essentiellement électronique. En effet, tandis qu'un groupe cyclohexyle est donneur d'électrons, un groupe phényle est attracteur [11].

Quand on substitue le groupe phényle au groupe cyclohexyle, si l'on diminue la densité de charge négative sur les deux sites de l'anion ambident, on la diminue essentiellement sur l'atome le moins électronégatif, c'est-à-dire le carbone. Ainsi, les densités de charge relatives de l'azote et du carbone, augmentant et diminuant respectivement quand on substitue un groupe attracteur d'électrons à un groupe donneur, expliquent l'augmentation de la proportion en produit N-acylé. Signalons qu'un effet comparable a déjà été observé au cours de l'acylation des  $\beta$ -dicétones chélatées avec des métaux [21].

Il reste enfin à interpréter le rôle du métal.

Lorsque le métal est le zinc et surtout le cadmium, on observe une N-acylation prépondérante voire exclusive.

Comme les "énolates" cadmien et zincique sont en solution dans le diéthyl-éther, solvant très peu dissociant, nous n'envisageons pas pour ceux-ci une structure comparable à II. Une structure proche de I nous semble plus probable, surtout quand le métal est le cadmium. Dans l'"énolate" correspondant, l'interac-

tion anion—cation se traduirait par une liaison carbone—cadmium à caractère covalent très prononcé. La charge négative de l'anion serait alors fortement neutralisée; la charge résiduelle étant répartie de telle sorte que la densité de charge relative de l'atome d'azote serait élevée, rendant ce site relativement nucléophile, conduisant ainsi essentiellement à une *N*-acylation.

Remarquons que le mécanisme de l'acylation d'un composé tel qu'un "énoate" cadmien doit être très complexe, en raison notamment de la présence de l'halogénure de magnésium. Dans l'organocadmien de départ, une moitié de l'halogénure relativement indépendante [22], doit pouvoir se complexer avec l'azote de la base de Schiff initiale [23], catalysant ainsi l'"énoisation". Nous pensons qu'une suite d'équilibres, du type acido—basique, entre l'halogénure de magnésium, l'anhydride acétique et l'"énoate" cadmien, doit conduire à libérer ce dernier de son interaction avec  $MgBr_2$ . Dans l'étape lente de la réaction, l'"énoate" cadmien doit pouvoir réagir avec le réactif électrophile davantage polarisé, sous une forme proche de celle que nous avons décrite précédemment.

Les structures très différentes, des "énoates" magnésien et cadmien, que nous suggérons, permettent de rendre compte de leur réactivité nucléophile très différente, vis-à-vis du même réactif acylant.

Ces structures, ainsi que l'évolution des réactions, sont compatibles avec les notions concernant la "dureté" et la "mollesse" des réactifs [24-26].  $Mg^{2+}$ , acide "dur" [24], s'associera facilement avec une base "dure", tandis que  $Cd^{2+}$ , acide "mou" [24], s'associera facilement avec une base "molle", pour former dans chaque cas une combinaison stable. Il est raisonnable de considérer, dans l'anion "énoate", l'azote comme un centre plus "dur" que le carbone. Comme les "énoates" métalliques sont abandonnés plusieurs heures avant d'être mis en contact avec le réactif acylant, l'équilibre thermodynamique doit pouvoir être réalisé, conduisant aux structures que nous avons envisagées, dans lesquelles les combinaisons sont aussi stables que possible. Remarquons que  $Zn^{2+}$ , considéré comme intermédiaire dans la classification des acides "durs" et "mous" [24], a un comportement beaucoup plus proche de celui de  $Cd^{2+}$  que de  $Mg^{2+}$ .

En ce qui concerne les réactions d'acylation des "énoates", sous contrôle cinétique, elles doivent être essentiellement régies par la nucléophilie de ces réactifs. Sous contrôle thermodynamique, la combinaison qui se forme préférentiellement est la plus stable possible: le carbone d'un réactif acylant, considéré comme "dur" [26], formera la combinaison la plus stable avec l'azote de l'anion "énoate", conduisant ainsi au produit *N*-acylé qui se formera préférentiellement [9].

En matière de conclusion, il nous a paru intéressant de comparer l'acylation des "énoates" que nous avons étudiés, avec l'acylation des éneamines et des bases de Schiff.

Il a été montré que, comme les "énoates" magnésiens, les éneamines s'acylent plutôt au carbone [27-31], tandis que comme les "énoates" cadmiens, les bases de Schiff "énoisables" s'acylent plutôt à l'azote [32].

## Partie expérimentale

### A. Synthèse et purification des réactifs

*Les bases de Schiff.* Les *N*-cyclohexylidèneaniline et *N*-cyclohexylidèneacyl-

clohexylamine sont obtenues par condensation respective de la cyclohexanone sur l'aniline et la cyclohexylamine, ces produits de départ étant fraîchement rectifiés et utilisés en quantité équimoléculaire. On chauffe les mélanges respectivement 8 h à 140°C et 12 h à 110°C, en recueillant l'eau formée au cours de la réaction. On distille sous pression réduite (*N*-cyclohexylidèneaniline, Eb. 92°C/1 mmHg;  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1645  $\text{cm}^{-1}$  et *N*-cyclohexylidèncyclohexylamine, Eb. 123°C/18 mmHg;  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1653  $\text{cm}^{-1}$ ). Ces bases de Schiff sont conservées sous atmosphère inerte à une température voisine de 0°C.

*Les solvants.* Le diéthyléther et le THF, séchés plusieurs semaines sur sodium, sont rectifiés par distillation sur  $\text{LiAlH}_4$  avant emploi.

L'HMPT, distillé d'abord sous pression réduite et conservé sous atmosphère inerte, est rectifié sur  $\text{LiAlH}_4$  avant emploi.

*Les organométalliques.* Toute leur préparation s'effectue sous courant d'azote pur et sec. Le bromure d'éthylmagnésium est préparé selon la méthode habituelle. Le diéthylmagnésium est préparé à partir d'une solution de  $\text{EtMgBr}$  dans le diéthyléther, par précipitation de l'halogénure par le dioxanne.

A 0.5 mole de réactif de Grignard, on ajoute goutte à goutte 0.525 mole de dioxanne. On agite 8 h au reflux de l'éther, puis on laisse décanter. On prélève la phase supérieure parfaitement limpide qui, soumise au test au nitrate d'argent, montre l'absence d'halogénures. A partir de cette solution, on prépare, dans une boîte à gants,  $\text{Et}_2\text{Mg}$  dans le THF: après évaporation sous vide du diéthyléther, on revient à la pression ordinaire, puis on introduit le THF. La solution est ensuite agitée 1 h à 40°C.

Les organozincique et organocadmien "in situ". On les prépare en solution dans le diéthyléther, par action respective des bromures de zinc et de cadmium anhydres sur le bromure d'éthylmagnésium. Le diéthylzinc pur est un produit commercial.

Le dosage des solutions de ces différents organométalliques est effectué par la méthode iodométrique, sur prises d'essai. Dans le cas du diéthylmagnésium, un dosage acidimétrique complémentaire nous permet d'évaluer l'oxydation qui n'excède pas 2 à 3%.

*L'anhydride acétique.* Il est rectifié par distillation avant emploi.

*Les "énolates" métalliques.* Dans un ballon purgé à l'azote, on introduit 1 mmole d'heptadécane, utilisé comme étalon-interne, 15 mmoles de base de Schiff pure, puis 15 mmoles de solution d'organométallique (0.5 M). On chauffe au reflux du solvant ( $\text{Et}_2\text{O}$  ou THF), 20 h pour un magnésien, 30 h pour un zincique ou cadmien "in situ". Le mélange est agité magnétiquement et protégé par un très léger courant d'azote. La solution de base de Schiff métallée est ensuite diluée (0.25 M) et agitée 2 h à température ambiante, puis elle est laissée au repos une nuit dans une boîte à gants.

Nous avons utilisé les solutions d'"énolates" magnésien dans le diéthyléther, formées à partir du diéthylmagnésium suivant la méthode que nous venons de décrire, pour préparer les solutions correspondantes dans l'HMPT: à une solution dans le diéthyléther, on ajoute un égal volume d'HMPT, on évapore l'éther sous vide, puis on revient à la pression ordinaire. La solution est agitée et chauffée 1 h à 50°C. Enfin, elle est laissée au repos comme précédemment.



### B. Acylation des bases de Schiff métallées

Manipulation type d'une réaction sous contrôle cinétique: dans un ballon purgé à l'azote, on introduit 12.5 mmoles d'anhydride acétique (0.25 M). On refroidit la solution dans un bain glace-sel jusqu'à ce que sa température atteigne 0°C. On ajoute alors goutte à goutte, et sous léger balayage d'azote, 2.5 mmoles de base de Schiff métallée (0.25 M), la température étant maintenue à 0°C au cours de l'addition qui est effectuée en 15 min, le mélange étant agité vigoureusement. (La concentration en "énolate" est basée sur la concentration en base de Schiff initiale.) Dès la fin de l'introduction, on hydrolyse par une solution saturée glacée de NaHCO<sub>3</sub>, le mélange étant agité vigoureusement pendant 30 min. Après 5 extractions à l'éther, lavages à l'eau, on sèche sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, on évapore le solvant et on dose par CPV.

### C. Séparation, analyse et dosage des produits

Les produits ont été séparés et isolés par CPV préparative. L'appareil utilisé est un Varian Aerograph modèle 90-P. Colonne SE 30 à 20% sur Chromosorb W 60-80, longueur 3 m, température 225°C; gaz porteur: He; débit gazeux: 1.43 ml/sec.

*Les produits N-acylés.* *N,N*-Phényl cyclohexényl-1 acétamide: En RMN (CCl<sub>4</sub>): singulet à 1.87 ppm\* (3 H), massif compris entre 1.4 et 2.2 ppm (8 H), singulet à 5.52 ppm (1 H), singulet à 7.05 ppm (5 H). En IR (produit pur):  $\nu$ (C=O d'amide tertiaire) autour de 1655 cm<sup>-1</sup>. Analyse: Trouvé: C, 78.23; H, 8.08; N, 6.80. C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO calc.: C, 78.10; H, 7.96; N, 6.51%.

*N,N*-Cyclohexyl cyclohexényl-1 acétamide (F = 70°C): En RMN (CCl<sub>4</sub>): singulet à 1.87 ppm (3 H), massif compris entre 0.8 et 2.7 ppm (18 H), singulet à 4.0 ppm (1 H), singulet à 5.6 ppm (1 H). En IR (dans le nujol):  $\nu$ (C=O d'amide tertiaire) autour de 1648 cm<sup>-1</sup>. Analyse: Trouvé: C, 75.88; H, 10.32; N, 6.53. C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>NO calc.: C, 76.02; H, 10.41; N, 6.33%.

Les produits C-acylés se présentent sous une forme tautomère éneamine.

*N,N*-Phényl acétyl-2 cyclohexényl-1 amine: En RMN (CCl<sub>4</sub>): singulet à 2.0 ppm (3 H), massif compris entre 1.4 et 2.5 ppm (8 H), massif compris entre 6.7 et 7.3 ppm (5 H), singulet à 12.6 ppm (1 H). En IR (CCl<sub>4</sub>): fortes absorptions à 1605 et 1590 cm<sup>-1</sup> pour lesquelles l'attribution est ambiguë. Analyse: Trouvé: C, 77.94; H, 8.18; N, 6.75. C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO calc.: C, 78.10; H, 7.96; N, 6.51%.

*N,N*-Cyclohexyl acétyl-2 cyclohexényl-1 amine: En RMN (CCl<sub>4</sub>): singulet à 1.98 ppm (3 H), massif compris entre 1.1 et 2.8 ppm (18 H), singulet à 3.35 ppm (1 H), singulet à 11.4 ppm (1 H). En IR (produit pur): très forte absorption autour de 1595 cm<sup>-1</sup>. Analyse: Trouvé: C, 76.17; H, 10.60; N, 6.52. C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>NO calc.: C, 76.02; H, 10.41; N, 6.33%.

Les dosages sont effectués à l'aide de la CPV analytique, par la méthode de l'étalon interne, ici l'heptadécane. L'appareil utilisé est un Varian Aerograph série 1700. Colonne 17% Apiezon M SUT sur Chromosorb W 60-80, longueur 3 m, température 245°C. Gaz porteur: He; débit gazeux: 1.25 ml/sec. Les spectres de RMN sont enregistrés à 60 MHz sur un spectroscope Jéol C60 H. Les spectres IR sont enregistrés sur un spectrophotomètre Leitz, modèle III G.

\* Relatif au TMS pris comme référence interne.

## Bibliographie

- 1 N. Marekov et N. Petsev, *C.R. Acad. Bulg. Sci.*, 13 (1960) 47.
- 2 G. Stork et S.R. Dowd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2178.
- 3 J.M. Conia et P. Briet, *Bull. Soc. Chim. France*, (1966) 3888.
- 4 W.E. Harvey et D.S. Tarbell, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 1679.
- 5 G. Wittig et H. Reiff, *Angew. Chem. Intern. Edit.*, 7 (1968) 7.
- 6 T. Cuvigny, M. Larchevêque et H. Normant, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 277 (1973) 511.
- 7 T. Cuvigny, M. Larchevêque et H. Normant, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 1237.
- 8 T. Cuvigny, J.F. le Borgne, M. Larchevêque et H. Normant, *J. Organometal. Chem.*, 70 (1974) C5.
- 9 J. Thomas, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 281 (1975) 43.
- 10 J. Thomas, E. Henry-Basch et P. Freon, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 267 (1968) 176.
- 11 H. Saito et K. Nukada, *Tetrahedron*, 22 (1966) 3313.
- 12 R. Gompper, *Angew. Chem. Intern. Edit.*, 3 (1964) 560.
- 13 H.O. House, *Modern Synthetic Reactions*, 2nd ed., W.A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1972.
- 14 H.O. House, R.A. Auerbach, M. Gall et N.P. Peet, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 514.
- 15 S. Murai, Y. Kuroki, K. Hasegawa et S. Tsutsumi, *Chem. Commun.*, 16 (1972) 946.
- 16 H.O. House, W.L. Respass et G.M. Whitesides, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 3128.
- 17 J.P. Ferris, C.E. Sullivan et B.G. Wright, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 87.
- 18 J.P. Ferris, B.G. Wright et C.C. Crawford, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 2367.
- 19 P. Angibeaud et M.J. Lagrange, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 272 (1971) 1506.
- 20 J.A. Riddick et W.B. Bunger, *Organic Solvents*, 3<sup>e</sup> Ed., Wiley-Interscience, New York, 1970.
- 21 M.G. Murray et D.C. Nonhebel, *J. Chem. Soc.*, (1970) 1172.
- 22 J.R. Sanders et E.C. Ashby, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 277.
- 23 J. Thomas, *Bull. Soc. Chim. France*, (1973) 1300.
- 24 R.G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533; *Science*, 151 (1966) 172; *Chem. Britain*, 3 (1967) 103.
- 25 R.G. Pearson et J. Songstad, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1827.
- 26 J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. Chim. France*, (1968) 3871.
- 27 G. Stork, R. Terrell et J. Szmuszkovicz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 2029.
- 28 G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovicz et R. Terrell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 207.
- 29 S. Hünig, E. Benzing et E. Lücke, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 2833.
- 30 S. Hünig et E. Lücke, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 652.
- 31 S. Hünig et W. Lendle, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 977.
- 32 H. Breederfeld, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 79 (1960) 401, 1197.