

*Journal of Organometallic Chemistry*, 218 (1981) 1–15  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## SYNTHESE UNIVOQUE D'AMINES TERTIAIRES INSATUREES PAR VOIE ORGANOMETALLIQUE A PARTIR DE SELS D'IMMONIUM

### I. SYNTHESE D'AMINES $\beta$ -ACETYLENIQUES, $\alpha$ -ACETYLENIQUES ET $\alpha$ -ALLENIQUES

G. COURTOIS, M. HARAMA et Ph. MIGINIAC \*

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

(Reçu le 21 avril 1981)

#### Summary

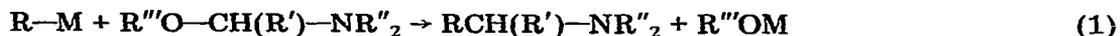
The best method to prepare unequivocally and in good yields  $\beta$ -acetylenic,  $\alpha$ -acetylenic and  $\alpha$ -allenic tertiary amines  $RR'CH-NR''_2$  (R unsaturated group, R', R'' alkyl groups) from immonium salts has been evaluated.

#### Résumé

Une étude systématique permet de déterminer la meilleure méthode pour préparer par synthèse organométallique à partir de sels d'immonium, de manière univoque et avec de bons rendements, des amines tertiaires  $\beta$ -acétyléniques,  $\alpha$ -acétyléniques et  $\alpha$ -alléniques:  $RR'CH-NR''_2$  (R groupement insaturé, R', R'', groupements alkyles).

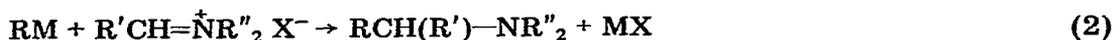
#### Introduction

Nous avons récemment montré [1] que l'action d'organométalliques insaturés sur les *gem*-aminoéthers permettait d'atteindre les amines tertiaires acétyléniques et alléniques avec de bons rendements:



Malheureusement l'emploi de cette méthode est limité au cas où  $R' = H$  ou  $C_6H_5$ : en effet, seuls les *gem*-aminoéthers correspondant à ce type de substituant sont accessibles en pratique. Il nous a paru intéressant de mettre au point une autre voie de synthèse pour l'obtention de telles amines, en étudiant le comportement d'organométalliques dérivant d'halogénures insaturés vis à vis de sels d'immonium.

La réaction 2 a déjà été étudiée dans les cas suivants: magnésiens saturés



[2-19], magnésiens phényliques [4,18-23] et magnésiens benzyliques [2,5,7,12,17,24-28]. Elle est également connue dans le cas des lithiens saturés [5,21,29-31], lithiens phényliques [17,19,32-34] et lithiens fonctionnels [36-42], ainsi que dans celui d'aluminiques saturés [43].

Par contre, cette réaction a été très peu étudiée avec des organométalliques insaturés aliphatiques, puisqu'à notre connaissance, on ne relève que quelques essais avec le bromure de vinyl-magnésium [44] et le bromure d'allyl-magnésium [28,45] et aucun exemple concernant les organométalliques acétyléniques.

Nous nous sommes donc proposés d'étudier, dans une première partie, le comportement vis à vis de divers sels d'immonium, d'organométalliques acétyléniques ou dérivant de structures acétyléniques, afin d'atteindre les amines tertiaires:  $\text{HC}\equiv\text{CCH(R)CH(R}')-\text{NR}''_2$ , R = H, alkyle;  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C(R)CH(R}')-\text{NR}''_2$ , R = alkyle;  $\text{RC}\equiv\text{CCH(R}')-\text{NR}''_2$ , R = H, alkyle;  $\text{RC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH(R}')-\text{NR}''_2$ , R = alkyle.

Une étude systématique a été réalisée avec le sel d'immonium I, préparé selon



[32,46-48] par action à  $-80^\circ\text{C}$  d'une solution de HCl sec dans l'éther anhydre sur l'énamine correspondante, elle-même obtenue selon [49], puis des essais de généralisation des résultats les plus intéressants ont été effectués sur deux autres sels d'immonium.

### (1) Synthèse univoque d'amines tertiaires $\beta$ -acétyléniques $\text{HC}\equiv\text{CCH(R)CH(R}')-\text{NR}''_2$

Nous avons constaté que dans des conditions réactionnelles usuelles, l'action sur le sel d'immonium I, des magnésiens et aluminiques dérivant de bromures  $\text{HC}\equiv\text{CCHBrR}$  (R = H,  $\text{CH}_3$ ) conduisent avec de bons rendements et un bon

TABLEAU 1

ACTION D'ORGANOMETALLIQUES DERIVANT DE  $\text{HC}\equiv\text{CCHBrR}$  SUR LE SEL D'IMMONIUM I

M	R	Conditions d'addition, puis contact 2 h à $20^\circ\text{C}$ sauf indications	Produits obtenus	
			Rdt (%)	A/B <sup>a</sup> (%)
ZnBr	H	THF/éther, add. $9-22^\circ\text{C}$	32	53/47
ZnBr	$\text{CH}_3$	THF/éther, add. $10-25^\circ\text{C}$	40	50/50
MgBr	H	éther, add. $10-25^\circ\text{C}$	70	2/98
MgBr	H	THF/éther, add. $8-18^\circ\text{C}$	54	2/98
MgBr	$\text{CH}_3$	éther, add. $15-20^\circ\text{C}$	45	40/60
$\text{Al}_{2/3}\text{Br}$	H	éther, add. $10-24^\circ\text{C}$	66	2/98
$\text{Al}_{2/3}\text{Br}$	H	THF/éther, add. $8-23^\circ\text{C}$	72	2/98
$\text{Al}_{2/3}\text{Br}$	$\text{CH}_3$	éther, add. $15-20^\circ\text{C}$	72	10/90



degré de pureté aux amines tertiaires  $\beta$ -acétyléniques vraies (Tableau 1). Par contre, les zinciques conduisent, avec un rendement moyen, à un mélange d'amines acétylénique et allénique.

En résumé, l'emploi du magnésien ou de l'aluminique peut donc constituer une bonne méthode de synthèse d'amines tertiaires:  $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{R})\text{CH}(\text{R}')-\text{NR}''_2$ .

## (2) Synthèse univoque d'amines tertiaires $\alpha$ -alléniques $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{CH}(\text{R}')-\text{NR}''_2$

Nous avons étudié pour cette synthèse l'emploi des organométalliques préparés à partir de bromures  $\text{RC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$  ou de dérivés analogues. Les résultats obtenus figurent dans le Tableau 2 et permettent de faire les remarques suivantes: avec les magnésiens, il se forme un mélange d'amine allénique et d'amine acétylénique, que l'on opère au sein de l'éther ou au sein d'un mélange éther/THF; avec le lithien, on obtient aussi un mélange d'amines, le rendement n'étant convenable qu'à condition d'opérer à  $-60^\circ\text{C}$ ; et avec les zinciques et les aluminiques, on observe la formation largement majoritaire de l'amine allénique, avec de bons rendements, et elle est obtenue pure aisément par simple redistillation.

Dans tous les cas, le remplacement du groupe méthyle de l'organométallique par un groupe butyle ne modifie que très peu les rendements, mais semble par contre favoriser la formation d'amine acétylénique, surtout dans le cas des zinciques. De même, avec les aluminiques, la présence de THF dans le milieu semble favoriser la formation de l'amine acétylénique.

En conclusion, l'emploi au sein de l'éther d'un aluminique dérivant d'un bromure  $\alpha$ -acétylénique substitué peut permettre la synthèse, avec de bons rendements et un excellent degré de pureté, d'amines alléniques du type  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{CH}(\text{R}')-\text{NR}''_2$ .

TABLEAU 2

ACTION D'ORGANOMETALLIQUES DERIVANT DE  $\text{RC}\equiv\text{CCH}_2\text{X}$  SUR LE SEL D'IMMONIUM I

M	R	Conditions d'addition, puis contact 2 h à $20^\circ\text{C}$ sauf indications	Produits obtenus		
			Rdt. (%)	C/D <sup>a</sup> (%)	
ZnBr	CH <sub>3</sub>	THF/éther, add.	14-26°C	73	99/1
ZnBr	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	THF/éther, add.	10-23°C	68	90/10
ZnBr	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	THF/éther, add.	8-22°C	71	70/30
MgBr	CH <sub>3</sub>	éther, add.	11-26°C	71	70/30
		THF/éther, add.	10-29°C	47	68/32
MgBr	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	éther, add.	10-25°C	70	61/39
MgBr	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	éther, add.	9-22°C	65	57/43
Al <sub>2/3</sub> Br	CH <sub>3</sub>	éther, add.	9-23°C	59	97/3
		THF/éther, add.	9-23°C	64	91/9
Al <sub>2/3</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	éther, add.	11-25°C	69	92/8
Al <sub>2/3</sub> Br	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	éther, add.	7-23°C	70	92/8
Li	CH <sub>3</sub>	THF/éther, add.	10-25°C	20	50/50
Li	CH <sub>3</sub>	THF/éther, add.	-60°C, contact -60 à 0°C	65	41/59



TABLEAU 3  
ACTION D'ORGANOMETALLIQUES  $RC\equiv CM$  SUR LE SEL D'IMMONIUM I

M	R	Conditions d'addition, puis contact 2 h à 20°C sauf indications.		E <sup>a</sup> , Rdt. (%)
MgBr	H	éter/THF,	add. 15–28°C	50
MgBr	CH <sub>3</sub>	éter,	add. 16–30°C	70
MgBr	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	éter,	add. 12–25°C	70
MgBr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	éter,	add. 15–28°C	71
Li	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	hexane/éter,	add. 15–25°C	5
Li	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	hexane/éter, contact –60 à 0°C	add. –60°C,	20



Par contre, la méthode envisagée ici ne permet pas de préparer dans de bonnes conditions les amines  $\beta$ -acétyléniques:  $RC\equiv CCH_2CH(R')-NR''_2$ , puisqu'elles sont obtenues au mieux en mélange 60/40 avec l'isomère allénique (cas du lithien) et il est préférable de rechercher une voie d'accès plus commode à ces amines (voir paragraphe 5).

### (3) Synthèse d'amines tertiaires $\alpha$ -acétyléniques $RC\equiv CCH(R')-NR''_2$

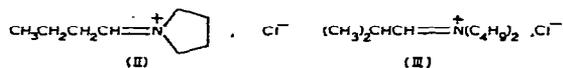
Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 3.

Dans des conditions expérimentales usuelles, les magnésiens conduisent avec de bons rendements aux amines acétyléniques attendues; par contre, même en variant les conditions expérimentales, le lithien conduit à l'amine  $\alpha$ -acétylénique avec de faibles rendements.

L'emploi des magnésiens  $RC\equiv CMgBr$  peut conduire dans de bonnes conditions aux amines du type  $RC\equiv CCH(R')-NR''_2$ .

### (4) Essais de généralisation des principaux résultats acquis à d'autres sels d'immonium

Nos essais de généralisation ont été effectués en étudiant les réactions sur les deux sels d'immonium II et III, préparés selon [32,46–48]; ces sels ont été



choisis parce qu'ils représentent chacun un type structural intéressant: l'un possède une chaîne non ramifiée, l'autre des substituants alkyles sur l'atome d'azote au lieu d'un cycle saturé.

Pour chacun d'entre eux, nous nous sommes proposés de déterminer les conditions expérimentales les meilleures pour leur réaction avec les organométalliques insaturés étudiés précédemment, puis de vérifier si la régiosélectivité observée dans l'action de certains organométalliques sur le sel d'immonium I persistait, permettant ainsi d'obtenir des amines tertiaires insaturées pures, dans des cas structuraux variés.

TABLEAU 4

ACTION DE L'ALUMINIQUE DERIVANT DU BROMURE DE PROPARGYLE SUR LES SELS D'IMMONIUM II ET III

M	R	Sel d'immonium	Conditions expérimentales	Produits obtenus	
				Rdt. (%)	A/B <sup>a</sup>
Al <sub>2/3</sub> Br	H	II	THF/éther ou éther, add. -40°C, 1 h -40°C, retour en 2 h à 20°C	65	0/100
Al <sub>2/3</sub> Br	H	III	THF/éther ou éther, add. 20-25°C, puis chauffage 24 h à 35°C	86	0/100

<sup>a</sup> A = CH<sub>2</sub>=C=CHCH(R')N(R'')<sub>2</sub>, B = HC≡CCH<sub>2</sub>CH(R')N(R'')<sub>2</sub>.

*(a) Action de l'aluminique dérivant du bromure de propargyle sur les sels d'immonium II et III*

Les résultats du Tableau 4 montrent que dans les conditions expérimentales indiquées, la réaction a lieu aisément et conduit à des amines β-acétyléniques pures, avec de bons rendements.

*(b) Action des aluminiques dérivant de RC≡CCH<sub>2</sub>Br sur les sels d'immonium II et III*

Les résultats obtenus (Tableau 5) indiquent que la réaction a lieu également facilement, dans les conditions expérimentales indiquées, et permet d'obtenir les amines α-alléniques pratiquement pures avec de bons rendements.

TABLEAU 5

ACTION DES ALUMINIQUES DERIVANT DE RC≡CCH<sub>2</sub>Br SUR LES SELS D'IMMONIUM II ET III

M	R	Sel d'immonium	Conditions expérimentales	Produits obtenus	
				Rdt. (%)	C/D <sup>a</sup>
Al <sub>2/3</sub> Br	CH <sub>3</sub>	II	THF/éther ou éther, add. -40°C, 1 h -40°C, retour en 2 h à 20°C	49	100/0
Al <sub>2/3</sub> Br	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	II	THF/éther ou éther, add. -40°C, 1 h -40°C, retour en 2 h à 20°C	51	95/5
Al <sub>2/3</sub> Br	CH <sub>3</sub>	III	THF/éther ou éther, add. 20-25°C, puis chauffage 24 h à 35°C	87	96/4
Al <sub>2/3</sub> Br	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	III	THF/éther ou éther, add. 20-25°C, puis chauffage 24 h à 35°C	52	90/10

<sup>a</sup> C = CH<sub>2</sub>=C=C(R)CH(R')N(R'')<sub>2</sub>, D = RC≡CCH<sub>2</sub>CH(R')N(R'')<sub>2</sub>.

TABLEAU 6

ACTION DE  $R-C\equiv C-MgBr$  SUR LES SELS D'IMMONIUM II ET III

M	R	Sel d'immonium	Conditions expérimentales	E <sup>a</sup> Rdt. (%)
MgBr	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	II	éther, add. -40°C, 1 h -40°C, retour en 2 h à 20°C	43
MgBr	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	III	éther, add. 20-25°C, puis chauffage 24 h à 35°C	15

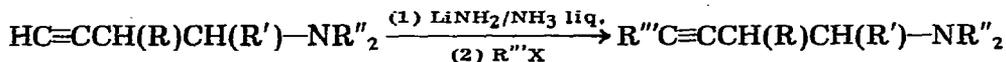
$$^a E = RC\equiv CCH(R')N(R'')_2$$

(c) Action des magnésiens  $RC\equiv CMgBr$  sur les sels d'immonium II et III

La réaction a lieu ici encore, mais avec des rendements moyens: elle permet d'atteindre des amines  $\alpha$ -acétyléniques tertiaires à substituants variés (Tableau 6).

(5) Synthèse d'amines tertiaires  $\beta$ -acétyléniques  $RC\equiv CCH_2CH(R')-NR''_2$

Les réactions réalisées au paragraphe 1 permettant de préparer aisément les amines  $\beta$ -acétyléniques vraies par action sur un sel d'immonium de l'alumine ou du magnésien issu d'un bromure  $HC\equiv CCHBrR$ , nous avons envisagé d'atteindre les amines  $\beta$ -acétyléniques substituées par la réaction d'alkylation:



Les résultats obtenus (Tableau 7) montrent qu'il est possible d'obtenir avec d'excellents rendements et un très bon degré de pureté, les amines du type souhaité.

## Conclusion

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

## Partie expérimentale

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 90P3 Aerograph (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes préparatives de 3 et 6 m (diamètre 0.95 cm), remplissage soit 30% SE30, soit 30% Carbowax 20 M sur Chromosorb W.

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés sur les produits à l'état pur entre

TABLEAU 7  
ALKYLATION DES AMINES TERTIAIRES ACÉTYLENIQUES VRAIES

Amine acétylénique vraie	RX	D	Rdt.(%)
$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2] \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_5\text{H}_9$	$\text{CH}_3\text{I}$		80
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$		77
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$		79
$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}(n\text{-C}_3\text{H}_7) \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_5\text{H}_9$	$\text{CH}_3\text{I}$		76
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$		86
$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2] \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	$\text{CH}_3\text{I}$		55
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$		72
$\text{HC} \equiv \text{CCH}(\text{CH}_3)\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2] \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_5\text{H}_9$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$		80

$$^a \text{D} = \text{RC} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}(\text{R}')\text{N}(\text{R}'')_2.$$

lames de chlorure de sodium avec un appareil IR 4240 Beckman. Intensités des bandes: F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible.

Les spectres RMN ont été enregistrés en solution dans  $\text{CCl}_4$  à 60 MHz sur un appareil Perkin—Elmer R24A. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence.

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

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 l'introduction des réactifs liquides et d'un dispositif permettant de travailler sous atmosphère d'azote.

#### Préparation des sels d'immonium I, II et III

Ils sont préparés selon [32,46—48] par action à  $-80^\circ\text{C}$  d'une solution anhydre (environ 2 N) d'acide chlorhydrique dans l'éther sur les énamines correspondantes, elles-mêmes préparées selon [49—52]. Le rendement est pratiquement quantitatif pour les trois sels d'immonium I, II et III étudiés.

#### Préparation des organométalliques

##### Organométalliques $\alpha$ -acétyléniques

$\text{RC} \equiv \text{CCH}_2\text{M}$ : R = H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ , M = ZnBr, MgBr,  $\text{Al}_{2/3}\text{Br}$ ; ils sont

préparés à partir des bromures correspondants selon [53–55].

$\text{RC}\equiv\text{CCH}_2\text{Li}$ :  $\text{R} = \text{CH}_3$ ; il est préparé selon [56,57] à partir de l'éthère oxyde phénylique  $\alpha$ -acétylénique.

#### *Organométalliques acétyléniques*

$\text{HC}\equiv\text{CMgBr}$ : il est préparé selon [58] par action de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  sur une solution de  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  dans le THF.

$\text{RC}\equiv\text{CMgBr}$ :  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , préparés par action des carbures acétyléniques vrais correspondants sur  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  selon [59,60].

$\text{RC}\equiv\text{CLi}$ :  $\text{R} = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ , préparé selon [60].

#### *Réaction entre un organométallique et un sel d'immonium*

A une solution de 0.05 mole de sel d'immonium dans 150 ml d'éther. on ajoute goutte à goutte, généralement à température ambiante, l'organométallique préparé à partir de 0.1 mole d'halogénure ou d'éthère-oxyde phénylique ou de carbure et organométallique saturé (cas des réactions d'échange). On note en général une élévation de température de 10–15°C. Après la fin de l'addition le milieu réactionnel est agité 2 h à température ambiante puis hydrolysé par une solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 20% (cas des zinciques), par une solution saturée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (cas des magnésiens), par l'eau (cas des aluminiques et des lithiens). La phase organique est décantée, la phase aqueuse est amenée à  $\text{pH} = 12$  si cela s'avère nécessaire, par addition d'une solution de soude à 20%, puis extraite par  $6 \times 50$  ml d'éther. Les phases étherées sont ensuite traitées par une solution de  $\text{HCl}$  à 20% jusqu'à l'obtention d'une phase aqueuse de  $\text{pH} = 1$ ; l'amine est alors libérée par une solution de soude à 20%. Après séchage sur  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et élimination de l'éther, on isole les amines soit par distillation fractionnée, soit par chromatographie préparative en phase gazeuse.

*Remarque:* il s'est avéré nécessaire, pour limiter dans certains cas la réaction parasite d'énolisation, de réaliser la réaction à  $-60^\circ\text{C}$ . puis d'effectuer l'hydrolyse lorsque le milieu réactionnel est revenu à  $0^\circ\text{C}$ , les traitements ultérieurs étant les mêmes que dans le cas général.

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

L'alkylation des amines acétyléniques vraies est réalisée selon [54,60,61]: à une solution de  $\text{LiNH}_2$  dans  $\text{NH}_3$  liq. (préparée à partir de 0.08 at. g (0.56 g) de lithium dans 200 ml de  $\text{NH}_3$  liq.), on ajoute goutte à goutte en 15 min environ, 0.075 mole d'amine acétylénique. Après maintien sous agitation pendant 15 min, on ajoute goutte à goutte 0.08 mole 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  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , puis 60 ml d'eau glacée. La phase organique est décantée et la phase aqueuse est extraite par  $6 \times 30$  ml d'éther; les phases étherées sont séchées sur  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et filtrées. Après élimination de l'éther, l'amine est isolée par distillation.

#### *Produits obtenus*

Amines  $\alpha$ - et  $\beta$ -acétyléniques vraies: Tableau 8.

Amines  $\alpha$ -alléniques: Tableau 9.

Amines  $\alpha$ - et  $\beta$ -acétyléniques substituées: Tableau 10.

TABLEAU 8

AMINES  $\alpha$ - ET  $\beta$ -ACÉTYLENIQUES VRAIES

Produits	Eb. (° C/mmHg)	$n_D^{20}$	IR (cm <sup>-1</sup> )	RMN (CCl <sub>4</sub> , $\delta$ (ppm))	Analyse (trouvé (calc.) (%))			
					C	H	N	
$\text{HC}\equiv\text{CCH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{N}$ 	68-69/14	1.4605	3300F, 2100f, 630F (HC≡C)	0.83-1.20(2d, 6, CH <sub>3</sub> ); 1.50-2.02(m, 5, CH <sub>2</sub> , CH); 2.13(d, 1, HC≡); 2.40- 2.83(m, 4, CH <sub>2</sub> -N); 2.96 (dd, 1, CH-N)	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N	79.44 (79.41)	11.31 (11.33)	9.24 (9.26)
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{N}$ 	85-86/11	1.4720	3320F, 2120f, 630F (HC≡C)	0.93(d, 6, CH <sub>3</sub> ); 1.50- 2.03(m, 6, CH <sub>2</sub> , HC≡, CH); 2.10-2.36(m, 3, CH <sub>2</sub> -C≡, CH-N); 2.39- 2.86(m, 4, CH <sub>2</sub> -N)	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N	79.98 (79.94)	11.54 (11.59)	8.43 (8.47)
$\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{N}$ 	87-88/10	1.4700	3310F, 2120m, 630F (HC≡C)	0.80-1.33(m, 9, CH <sub>3</sub> ); 1.48-1.83(m, 4, CH <sub>2</sub> ); 1.95(d, 1, HC≡C); 1.88- 2.40(m, 2, CH); 2.42- 3.05(m, 5, CH-N-CH <sub>2</sub> )	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N	80.38 (80.38)	11.80 (11.81)	7.80 (7.81)
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}$ 	93-94/13	1.4712	3310F, 2120f, 630F (HC≡C)	0.65-1.10(m, 3, CH <sub>3</sub> ); 1.22-1.70(m, 8, CH <sub>2</sub> ); 1.86(t, 1, HC≡); 2.05- 2.33(m, 3, CH <sub>2</sub> -CH); 2.36-2.72(m, 4, CH <sub>2</sub> -N)	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N	80.00 (79.94)	11.53 (11.59)	8.50 (8.47)
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	91-92/0.08	1.4522	3310F, 2120f, 620F (HC≡C)	0.65-1.08(m, 12, CH <sub>3</sub> ); 1.10-1.57(m, 8, CH <sub>2</sub> ); 1.60-2.00(m, 2, HC≡, CH); 2.05-2.66(m, 7, CH <sub>2</sub> -C≡, CH-N-CH <sub>2</sub> )	C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> N	80.68 (80.64)	13.03 (13.09)	6.29 (6.27)

TABLEAU 9  
AMINES  $\alpha$ -ALLENIQUES

Produits	Eb. (°C/mmHg)	$n_D^{20}$	IR (cm <sup>-1</sup> )	RMN (CCl <sub>4</sub> , $\delta$ (ppm))	Analyse (trouvé (calc.)(%))			
					C	H	N	
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{N}$ 	80-82/11		1965m, 840m (CH <sub>2</sub> =C=CH)	0.90(d, 6, CH <sub>3</sub> ); 1.50-2.00(m, 5, CH <sub>2</sub> , CH); 2.40-2.90(m, 5, CH-N, CH <sub>2</sub> N); 4.45-6.15(m, 3, CH <sub>2</sub> =C=CH)	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N	79.99 (79.94)	11.55 (11.59)	8.44 (8.47)
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{N}$ 	91-92/10	1.4862	1965F, 875F (CH=C=CH)	0.92(d, 6, CH <sub>3</sub> ); 1.50-2.08(m, 8, CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> -C=); 2.28-2.70(m, 5, CH-N-CH <sub>2</sub> ); 4.58-5.10(m, 2, CH=)	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N	80.42 (80.38)	11.77 (11.81)	7.85 (7.81)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{N}$ 	91-92/11	1.4841	1965F, 840F (CH <sub>2</sub> =C=C)	0.90(d, 6, CH <sub>3</sub> ); 1.53-2.17(m, 8, CH <sub>3</sub> -C=, CH <sub>2</sub> , CH); 2.34-2.77(m, 5, CH <sub>2</sub> -N, CH-N); 4.40-4.67(m, 2, CH <sub>2</sub> =)	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N	80.40 (80.38)	11.78 (11.81)	7.78 (7.81)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{N}$ 	104-105/12	1.4821	1950F, 840F (CH <sub>2</sub> =C=C)	0.73-1.17(m, 9, CH <sub>3</sub> ); 1.50-2.33(m, 7, CH <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> -C=, CH); 2.36-2.70(m, 5, CH <sub>2</sub> -N, CH-N); 4.50-4.73(m, 2, CH <sub>2</sub> =)	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> N	80.80 (80.76)	11.98 (11.99)	7.20 (7.25)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{N}$ 	125-126/12	1.4817	1950F, 840F (CH <sub>2</sub> =C=C)	0.73-1.15(m, 9, CH <sub>3</sub> ); 1.17-2.33(m, 11, CH <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> cycle, CH); 2.36-2.78(m, 5, CH <sub>2</sub> -N, CH-N); 4.50-4.73(m, 2, CH <sub>2</sub> =)	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> N	81.40 (81.38)	12.23 (12.29)	6.29 (6.33)

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}$ 	101-102/13	1.4810	1960m, 840m (CH <sub>2</sub> =C=C)	0.68-1.12(m, 3, CH <sub>3</sub> ); 1.18-1.84(m, 11, CH <sub>3</sub> -C=, CH <sub>2</sub> ); 2.20- 2.66(m, 5, CH-N-CH <sub>2</sub> ); 4.33-4.60(m, 2, CH <sub>2</sub> =)	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N	80.42 (80.38)	11.76 (11.81)	7.78 (7.81)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}(\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}$ 	132-133/15	1.4800	1960m, 840m. (CH <sub>2</sub> =C=C)	0.66-1.08(m, 6, CH <sub>3</sub> ); 1.10-1.50(m, 8, CH <sub>2</sub> ); 1.62-1.95(m, 6, CH <sub>2</sub> cycle, CH <sub>2</sub> -C=); 2.18- 2.65(m, 5, CH-N- CH <sub>2</sub> ); 4.30-4.66(m, 2, CH <sub>2</sub> =)	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> N	81.41 (81.38)	12.24 (12.28)	6.30 (6.33)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	97-98/0.06	1.4623	1950m, 836m (CH <sub>2</sub> =C=C)	0.69-1.08(m, 12, CH <sub>3</sub> ); 1.10-1.55(m, 8, CH <sub>2</sub> ); 1.60-1.75(m, 3, CH <sub>3</sub> - C=); 2.08-2.70(m, 6, CH, CH <sub>2</sub> N); 4.33-4.60(m, 2, CH <sub>2</sub> =)	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> N	80.91 (80.94)	13.11 (13.16)	5.96 (5.90)
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	112-113/0.05	1.4615	1945m, 836m (CH <sub>2</sub> =C=C)	0.65-1.08(m, 15, CH <sub>3</sub> ); 1.10-1.60(m, 12, CH <sub>2</sub> ); 1.66-2.18(m, 3, CH <sub>2</sub> - C=, CH); 2.20-2.68(m, 5, CH-N-CH <sub>2</sub> ); 4.40- 4.68(m, 2, CH <sub>2</sub> =)	C <sub>19</sub> H <sub>37</sub> N	81.60 (81.65)	13.38 (13.34)	5.05 (5.01)

TABLEAU 10  
AMINES  $\alpha$ - ET  $\beta$ -ACÉTYLÉNIQUES SUBSTITUÉES

Produits	Eb. (°C/mmHg)	$n_D^{20}$	IR (cm <sup>-1</sup> )	RMN (CCl <sub>4</sub> , $\delta$ (ppm))	Analyse (trouvé (cal.)(%))		
					C	H	N
$C_8H_9C \equiv CCH[CH(CH_3)_2]_2N$ 	89/14	1.4692	2240tf (C≡C)	0.77-1.13(d, 6, CH <sub>3</sub> ); 1.47-2.08(m, 5, CH <sub>2</sub> , CH); 1.82(d, 3, CH <sub>3</sub> -C≡); 2.36-2.70(m, 4, CH <sub>2</sub> -N); 2.90(qd, 1, CH-N)	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N 80.00 (79.94)	11.55 (11.09)	8.43 (8.47)
$C_8H_9C \equiv CCH[CH(CH_3)_2]_2N$ 	154-155/15	1.4672	2240tf (C≡C)	0.66-1.10(m, 9, CH <sub>3</sub> ); 1.13-1.56(m, 8, CH <sub>2</sub> ); 1.66-1.90(m, 5, CH <sub>2</sub> cyclic, CH); 1.98-2.28(m, 2, CH <sub>2</sub> -C≡); 2.33-2.76(m, 4, CH <sub>2</sub> -N); 2.87(td, 1, CH-N)	C <sub>16</sub> H <sub>29</sub> N 81.65 (81.63)	12.39 (12.42)	5.90 (5.96)
$C_8H_9C \equiv CCH[CH(CH_3)_2]_2N$ 	106-107/0.07	1.5380	2240tf (C≡C); 1600m, 1490F, 750F, 690F (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	0.87-1.23(2d, 6, CH <sub>3</sub> ); 1.52-2.03(m, 5, CH <sub>2</sub> , CH); 2.40-2.83(m, 4, CH <sub>2</sub> -N); 3.17(d, 1, CH-N); 6.97- 7.47(m, 5, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> N 84.51 (84.53)	9.28 (9.31)	6.12 (6.16)
$C_4H_9C \equiv CCH(C_3H_7)N$ 	131-132/11	1.4678	2201f (C≡C)	0.66-1.12(m, 6, CH <sub>3</sub> ); 1.16-1.90(m, 12, CH <sub>2</sub> ); 2.00-2.30(m, 2, CH <sub>2</sub> -C≡); 2.35-2.70(m, 4, CH <sub>2</sub> -N); 3.10-3.49(m, 1, CH)	C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> N 81.14 (81.09)	12.11 (12.15)	6.73 (6.76)
$C_4H_9C \equiv CCH[CH(CH_3)_2]_2N(C_4H_9)_2$ 	120-121/0.2	1.4548	2220tf (C≡C)	0.64-1.08(m, 15, CH <sub>3</sub> ); 1.10-1.68(m, 12, CH <sub>2</sub> ); 1.80-2.45(m, 7, CH <sub>2</sub> -C≡, CH, CH <sub>2</sub> -N); 2.47-2.95(m, 1, CH-N)	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> N 81.40 (81.44)	13.32 (13.28)	5.30 (5.28)

$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{N}$ 	98-99/13	1.4761	2220f (C≡C)	0.90(d, 6, CH <sub>3</sub> ); 1.50-1.98 (m, 8, CH <sub>3</sub> -C≡, CH <sub>2</sub> , CH); 2.06-2.36(m, 3, CH <sub>2</sub> -CH); 2.40-2.88(m, 4, CH <sub>2</sub> -N)	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N	80.41 (80.38)	11.75 (11.81)	7.78 (7.81)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{N}$ 	117/13	1.4728	2220f (C≡C)	0.80-1.28(m, 9, CH <sub>3</sub> ); 1.50-2.03(m, 5, CH <sub>2</sub> , CH); 2.07-2.36(m, 5, CH <sub>2</sub> -C≡, CH-N); 2.47-2.83(m, 4, CH <sub>2</sub> -N)	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> N	80.83 (80.76)	11.95 (11.99)	7.21 (7.25)
$\text{C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{N}$ 	147/15	1.4731	2220f (C≡C)	0.73-1.13(m, 9, CH <sub>3</sub> ); 1.20-1.87(m, 9, CH <sub>2</sub> , CH); 1.90-2.37(m, 5, CH <sub>2</sub> -C≡, CH-N); 2.51-2.87(m, 4, CH <sub>2</sub> -N)	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> N	81.41 (81.38)	12.27 (12.29)	6.29 (6.33)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{N}$ 	110-111/10	1.4734	2210f (C≡C)	0.76-1.30(m, 12, CH <sub>3</sub> ); 1.50-1.82(m, 4, CH <sub>2</sub> ); 1.85-2.35(m, 4, CH <sub>2</sub> -C≡, CH); 2.40-3.02(m, 5, CH-N-CH <sub>2</sub> )	C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> N	81.15 (81.09)	12.10 (12.15)	6.74 (6.76)
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(\text{n-C}_3\text{H}_7)\text{N}$ 	113-114/12	1.4752	2210f (C≡C)	0.95(t, 3, CH <sub>3</sub> ); 1.28-1.66 (m, 4, CH <sub>2</sub> ); 1.68-1.95(m, 7, CH <sub>3</sub> -C≡, CH <sub>2</sub> cycle); 2.05-2.34(m, 2, CH <sub>2</sub> -C≡); 2.36-2.72(m, 5, CH-N- CH <sub>2</sub> )	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N	80.40 (80.38)	11.78 (11.81)	7.87 (7.81)

(d aureure)

TABLEAU 10 (suite)

Produits	Eb, (°C/mmHg)	$n_D^{20}$	IR (cm <sup>-1</sup> )	RMN (CCl <sub>4</sub> , δ (ppm))	Analyse (trouvé (calc.)(%))			
					C	H	N	
$C_4H_9C \equiv CCH_2CH(n-C_3H_7)N$ 	141-142/11	1.4715	2220f (C≡C)	0.68-1.05(m, 6, CH <sub>3</sub> ); 1.10-1.83(m, 12, CH <sub>2</sub> ); 1.90-2.28(m, 4, CH <sub>2</sub> -C≡); 2.33-2.70(m, 5, CH-N- CH <sub>2</sub> )	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> N	81.52 (81.38)	12.26 (12.29)	6.30 (6.33)
$CH_3C \equiv CCH_2CH[CH(CH_3)_2]N(C_4H_9)_2$	91-92/0.08	1.4563	2210f (C≡C)	0.68-1.07(m, 12, CH <sub>3</sub> ); 1.10-1.55(m, 8, CH <sub>2</sub> ); 1.58-1.95(m, 4, CH <sub>3</sub> - C≡, CH); 2.00-2.70(m, 7, CH-N-CH <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> -C≡)	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> N	80.89 (80.94)	13.12 (13.16)	5.93 (5.90)
$C_4H_9C \equiv CCH_2CH[CH(CH_3)_2]N(C_4H_9)_2$	129-130/0.08	1.4575	2220f (C≡C)	0.66-1.07(m, 16, CH <sub>3</sub> ); 1.10-1.60(m, 12, CH <sub>2</sub> ); 1.72-2.58(m, 10, CH <sub>2</sub> - C≡, CH, CH <sub>2</sub> -N)	C <sub>19</sub> H <sub>37</sub> N	81.61 (81.65)	13.29 (13.34)	5.06 (5.01)

## Bibliographie

- 1 G. Courtois, M. Harama et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 198 (1980) 1.
- 2 D.D. Miller, P. Osei, G. Yimah, R.V. Raman et D.R. Peller, *J. Med. Chem.*, 20 (1977) 1502.
- 3 P.C. Ruenitz et E.E. Smissman, *J. Org. Chem.*, 42 (1977) 937.
- 4 H. Böhme et J.G. Von Grätz, *Tetrahedron*, 33 (1977) 841.
- 5 J.L. Roberts, P.S. Borromeo et C.D. Poulter, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 1299.
- 6 N.J. Leonard, A.S. Hay, R.W. Fulme et V.W. Gash, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 439.
- 7 N.J. Leonard, P.D. Thomas et V.W. Gash, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 1552.
- 8 D. Craig, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60 (1938) 1458.
- 9 W. Bradley et S. Jeffrey, *J. Chem. Soc.*, (1954) 2770.
- 10 O. Cervinka, *Chem. Ind. London*, (1960) 1482; *Collection Czech. Chem. Comm.*, 28 (1963) 536.
- 11 R. Lukes, V. Dienstbierova et O. Cervinka, *Chem. Listy*, 52 (1958) 1137.
- 12 N.J. Leonard et A.S. Hay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 1984.
- 13 C.R. Hauser et D. Lednicer, *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 46.
- 14 A. Kirmann, E. Elkik et P. Vaudescal, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 262 (1966) 1268.
- 15 D. Cabaret, G. Chauviere et Z. Welwart, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 549.
- 16 V.P. Kukhar et V.I. Pasternak, *Synthesis*, (1962) 611.
- 17 G. Opitz, A. Griensinger et H.W. Schubert, *Liebigs Ann. Chem.*, 665 (1963) 91.
- 18 H. Böhme, E. Mudlos et O.E. Herboth, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 2003.
- 19 E. Fluck et P. Meiser, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 69.
- 20 D. Michelot, R. Lorne, C. Huynh et S. Julia, *Bull. Soc. Chim. France*, (1976) 1482.
- 21 N.L. Holy, *Synthetic Commun.*, 6 (1976) 539.
- 22 M. Kharasch et O. Reinmuth, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, Prentice Hall Inc., New-York, 1954, p. 1251.
- 23 H. Böhme et P. Plappert, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 2827.
- 24 C.R. Hauser, R.M. Maniyik, W.R. Brassen et P.L. Bayless, *J. Org. Chem.*, 20 (1955) 1119.
- 25 E.L. May et E.M. Fry, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 1366.
- 26 N.J. Leonard et F.P. Hauck Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5279.
- 27 G. Opitz et A. Griensinger, *Liebigs Ann. Chem.*, 665 (1963) 101.
- 28 H. Böhme, M. Haake et G. Auterhoff, *Arch. Pharmazie*, 305 (1972) 10.
- 29 H. Böhme et P. Plappert, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 3574.
- 30 M. Haake, *Dissertation*, Marburg/Lahn, 1966.
- 31 H. Böhme et Y.S. Sadanandan, *Arch. Pharmazie*, 305 (1972) 88.
- 32 G. Opitz et W. Merz, *Liebigs Ann. Chem.*, 652 (1962) 139.
- 33 H. Böhme, H. Ellenberger, O.E. Herboth et W. Lehnér, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 1608.
- 34 H. Böhme et U. Bomke, *Arch. Pharmazie*, 303 (1970) 779.
- 35 P. Duhamel, L. Duhamel et N. Mancelle, *Tetrahedron.Lett.*, (1972) 2991.
- 36 P. Duhamel, L. Duhamel et N. Mancelle, *Bull. Soc. Chim. France*, (1974) 331.
- 37 W. Fink, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 1117.
- 38 H. Böhme et W. Stammberger, *Liebigs Ann. Chem.*, 754 (1971) 56.
- 39 H. Böhme et W. Stammberger, *Arch. Pharmazie*, 305 (1972) 383.
- 40 H. Böhme et F. Ziegler, *Arch. Pharmazie*, 307 (1974) 287.
- 41 H. Böhme et V. Hitzel, *Arch. Pharmazie*, 306 (1973) 948.
- 42 H. Böhme et W. Stammberger, *Arch. Pharmazie*, 305 (1972) 397.
- 43 G. Reinheckel, H. Grob, K. Haage et G. Sonnek, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 1736.
- 44 U.K. Pandit, F.A. Van der Vlugt et A.G. Van Dalen, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 3697.
- 45 K. Wiesner, Z. Valenta, A.J. Manson et F.W. Stonner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 675.
- 46 R.L. Peterson, J.L. Johnson, R.P. Holysz et A.C. Hott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 1115.
- 47 L. Allais, P. Angibeaud, R. Michelot et B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim. France*, (1970) 539.
- 48 G. Opitz, H. Hellmann et H.W. Schubert, *Liebigs. Ann. Chem.*, 623 (1959) 112 et 117.
- 49 M.J. Umen et H.O. House, *Organic Syntheses*, 53 (1973) 48.
- 50 G. Opitz, H. Hellmann, H. Mildenerberger et H. Suhr, *Liebigs Ann. Chem.*, 649 (1961) 36 et 47.
- 51 E. Benzing, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 521.
- 52 R. Dulou, E. Elkik et A. Veillard, *Bull. Soc. Chim. France*, (1960) 967.
- 53 M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, 1 (1956) 161.
- 54 J. Flahaut et Ph. Miginiac, *Helv. Chim. Acta*, 61 (1978) 2275.
- 55 F. Barbot, *Thèse de Doctorat d'Etat*, Poitiers, 1980.
- 56 J.J. Eisch et A.M. Jacobs, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2145.
- 57 Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. France*, (1968) 4156.
- 58 S. Julia, M. Julia et P. Graffin, *Bull. Soc. Chim. France*, (1964) 3221.
- 59 G.F. Hennion et T.H. Banigan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 1202.
- 60 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971.
- 61 M. Duchon-d'Engenièrre, M. Miocque et J.A. Gautier, *Bull. Soc. Chim. France*, (1964) 2477.