

*Journal of Organometallic Chemistry*, 218 (1981) 275–298  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

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

### II \*. SYNTHESE D'AMINES $\beta$ - ET $\alpha$ -ETHYLENIQUES

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

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

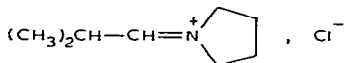
#### Résumé

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  $\beta$ - et  $\alpha$ -éthyléniques:  $RR'CH-NR''_2$ , R groupement insaturé, R', R'' groupements alkyles.

#### Introduction

Nous nous sommes proposés, dans cette seconde partie, d'atteindre de manière univoque les amines tertiaires  $\beta$ - et  $\alpha$ -éthyléniques:  $CH_2=CHCH(R)-CH(R')-N(R'')_2$ , R = H, alkyle, phényle;  $RCH=CHCH(R')-N(R'')_2$ , R = H, alkyle;  $RCH=CHCH_2CH(R')-N(R'')_2$ , E ou Z, R = alkyle.

Ici encore, une étude systématique de l'action d'organométalliques dérivant

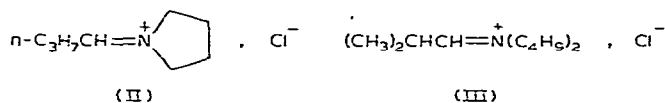


(I)

d'halogénures éthyléniques a été réalisée avec le sel d'immonium I, puis des

\* Pour partie 1 voir réf. 1.

essais de généralisation des résultats les plus intéressants ont été effectués sur d'autres sels d'immonium, en particulier sur les composés II et III.



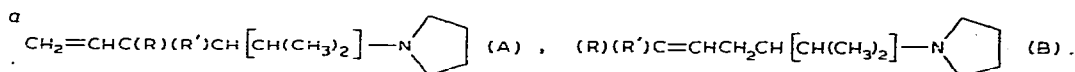
### (I) Synthèse univoque d'amines tertiaires $\beta$ -éthyléniques $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{R})\text{-CH}(\text{R}')\text{-N}(\text{R}'')_2$

#### (a) Cas de $\text{R} = \text{H}$ ou alkyle saturé

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1; ils permettent de faire les remarques suivantes: en opérant dans des conditions expérimentales usuelles, les zinciques, magnésiens et aluminiques conduisent aux amines tertiaires avec d'excellents rendements, sauf lorsqu'il s'agit d'organométalliques  $\alpha$ -éthyléniques bi-substitués pour lesquels les rendements restent moyens,

TABLEAU I  
ACTION DE  $\text{RR}'\text{C}=\text{CHCH}_2\text{M}$  ( $\text{R}, \text{R}' = \text{H}$ , alkyle) SUR I

M	R	R'	Conditions d'addition, puis contact 2 h à 20°C sauf indications	Produits obtenus	
				Rdt. (%)	A/B <sup>a</sup>
ZnBr	H	H	THF/éther, add. 10-22°C	79	100/-
ZnBr	H	CH <sub>3</sub>	THF/éther, add. 19-27°C	82	90/10
ZnBr	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	THF/éther, add. 19-27°C	80	Z/E: 65/35 90/10
ZnI	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	THF/éther, add. 12-24°C, contact 20 h à 20°C	30	Z/E: 10/90 30/70
MgBr	H	H	éther, add. 19-28°C	69	100/-
MgBr	H	CH <sub>3</sub>	éther, add. 12-28°C	76	86/14
MgBr	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	éther, add. 12-24°C	68	Z/E: 55/45 75/25
MgCl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	THF/éther, add. 11-24°C, contact 20 h à 20°C	22	Z/E: 10/90 5/95
Al <sub>2/3</sub> Br	H	H	THF/éther, add. 10-22°C	72	100/-
Al <sub>2/3</sub> Br	H	CH <sub>3</sub>	THF/éther, add. 20-28°C	75	100/0
Al <sub>2/3</sub> Br	H	CH <sub>3</sub>	éther, add. 22-27°C	60	100/0
Al <sub>2/3</sub> Br	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	THF/éther, add. 20-27°C	65	100/0
Li	H	H	THF/éther, add. 16-25°C	23	100/-
Li	H	H	THF/éther, add. -60°C, contact -60 à 0°C	70	100/-
Li	H	CH <sub>3</sub>	THF/éther, add. 20-27°C	20	26/74
Li	H	CH <sub>3</sub>	THF/éther, add. -60°C, contact -60 à 0°C	77	Z/E: 75/25 32/68 84/16



malgré un temps de contact prolongé. Avec les lithiens, il est nécessaire d'opérer à  $-60^{\circ}\text{C}$  pour obtenir de bons rendements.

Les zinciques et les magnésiens  $\alpha$ -éthyléniques mono-substitués conduisent à un mélange d'amine "ramifiée" A, correspondant à une réaction avec transposition allylique au niveau de l'organométallique et d'amine "linéaire" B, correspondant à une réaction sans transposition, l'amine A étant fortement majoritaire. Le lithien  $\alpha$ -éthylénique mono-substitué et les organométalliques  $\alpha$ -éthyléniques bi-substitués conduisent eux aussi à un mélange où l'amine B est cette fois prépondérante; signalons que l'amine B correspond en général au mélange des deux isomères *Z* et *E*. Par contre, les aluminiques  $\alpha$ -éthyléniques conduisent uniquement à l'amine tertiaire A. Ce résultat est obtenu que l'on opère au sein de l'éther ou au sein d'un mélange éther/THF, seul le rendement de la réaction est légèrement modifié.

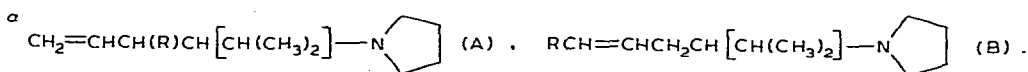
L'emploi des aluminiques  $\alpha$ -éthyléniques mono-substitués peut donc constituer une bonne méthode de synthèse des amines tertiaires du type:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{R})\text{CH}(\text{R}')-\text{N}(\text{R}'')_2$ .

(b) Cas de  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$

Les résultats obtenus (Tableau 2) conduisent aux observations suivantes: avec les zinciques, les magnésiens et les aluminiques, on obtient des rendements satisfaisants en amine tertiaire en opérant dans des conditions expérimentales usuelles. Par contre avec les lithiens, il est nécessaire, comme nous l'avions remarqué précédemment, d'opérer à  $-60^{\circ}\text{C}$ .

TABLEAU 2  
ACTION DE  $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{M}$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ) SUR 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	$\text{C}_6\text{H}_5$	THF/éther,	add. $11-21^{\circ}\text{C}$	37	56/44 Z/E: 14/86
ZnBr	$\text{CH}=\text{CH}_2$	THF/éther,	add. $8-19^{\circ}\text{C}$	31	16/84
MgCl	$\text{C}_6\text{H}_5$	éther,	add. $19-24^{\circ}\text{C}$	51	57/43 Z/E: 8/92
MgCl	$\text{CH}=\text{CH}_2$	éther,	add. $16-24^{\circ}\text{C}$	62	23/77
$\text{Al}_{2/3}\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5$	THF/éther,	add. $9-19^{\circ}\text{C}$	42	100/0
$\text{Al}_{2/3}\text{Cl}$	$\text{CH}=\text{CH}_2$	THF/éther,	add. $10-23^{\circ}\text{C}$	83	0/100
Li	$\text{C}_6\text{H}_5$	hexane/THF/éther,	add. $17-26^{\circ}\text{C}$	24	53/47 Z/E: 21/79
Li	$\text{C}_6\text{H}_5$	hexane/THF/éther,	add. $-60^{\circ}\text{C}$ , contact $-60$ à $0^{\circ}\text{C}$	74	16/84 Z/E: 8/92
Li	$\text{CH}=\text{CH}_2$	hexane/THF/éther,	add. $15-23^{\circ}\text{C}$	26	21/79
Li	$\text{CH}=\text{CH}_2$	hexane/THF/éther,	add. $-60^{\circ}\text{C}$ , contact $-60$ à $0^{\circ}\text{C}$	73	8/92



Pour les organométalliques du type  $C_6H_5CH=CHCH_2M$ , il se forme avec les zinciques, magnésiens et lithiens un mélange d'amine "ramifiée" A et d'amine "linéaire" B, cette dernière étant prépondérante dans le cas du lithien. Par contre et comme nous l'avons remarqué dans le cas des organométalliques  $\alpha$ -éthyléniques non conjugués, l'aluminique conduit à la seule amine A, correspondant à une réaction avec transposition allylique totale au niveau de l'organométallique.

Pour les organométalliques du type  $CH_2=CHCH=CHCH_2M$ , on observe la formation d'un mélange d'amines A et B avec les zinciques, les magnésiens et les lithiens, l'amine B étant prépondérante dans chaque cas. Avec l'aluminique, il se forme avec un excellent rendement uniquement l'amine B. Cette formation exclusive de l'amine B peut s'expliquer de deux façons: soit par une réaction sans transposition allylique au niveau de l'organométallique, soit au contraire par une réaction avec double transposition.

Il ne nous est pas possible actuellement de choisir entre ces deux hypothèses, car nous n'avons pas encore pu mettre au point la préparation de l'aluminique  $CH_3CH=CHCH=CHCH_2Al_{2,3}Cl$ , qui serait susceptible d'apporter une réponse à ce problème.

En résumé, les résultats observés avec les aluminiques  $\alpha$ -éthyléniques conjugués peuvent donc constituer une bonne méthode de synthèse d'amines tertiaires du type:  $CH_2=CHCH(C_6H_5)CH(R')-N(R'')_2$  et du type:  $CH_2=CHCH=CHCH_2-CH(R')-N(R'')_2$ .

En conclusion, les réactions envisagées ici permettent d'atteindre aisément les amines tertiaires pures:  $CH_2=CHCH(R)CH(R')-N(R'')_2$  sauf dans le cas où  $R = CH=CH_2$ ; par contre, il n'est pratiquement pas possible sauf dans un cas, d'atteindre directement les amines:  $RCH=CHCH_2CH(R')-N(R'')_2$ , pour lesquelles une autre voie de synthèse devra être envisagée.

## (2) Synthèse univoque d'amines tertiaires $\alpha$ -éthyléniques

Nous constatons (Tableau 3) que dans des conditions expérimentales usuelles les magnésiens vinyliques conduisent avec de bons rendements aux amines attendues. Avec les lithiens, il est nécessaire d'opérer à  $-60^\circ C$ .

Cette réaction peut donc constituer une méthode satisfaisante de synthèse d'amines  $\alpha$ -éthyléniques:  $RCH=C(R''')CH(R')-N(R'')_2$ , lorsque  $R = R''' = H$  ou  $R = H$ ,  $R''' = \text{alkyle}$ .

Par contre, lorsque  $R = \text{alkyle}$  et  $R''' = H$ , les rendements sont plus faibles et il se forme toujours le mélange des amines isomères *Z* et *E*, dans lequel l'isomère *Z* prédomine.

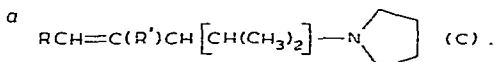
## (3) Essais de généralisation des principaux résultats acquis à d'autres sels d'immonium

Nos essais de généralisation ont été effectués, d'une part en étudiant l'action du bromure d'allyl-zinc sur des sels d'immonium de structure variée et, d'autre part, en vérifiant si la régiosélectivité observée dans l'action de certains organométalliques sur le sel d'immonium I persistait, permettant ainsi d'obtenir des amines tertiaires pures, dans des cas structuraux variés.

TABLEAU 3

ACTION DE  $RCH=C(R')M$  ( $R, R' = H, \text{alkyle}$ ) SUR I

M	R	R'	Conditions d'addition, puis contact 2 h à 20°C, sauf indications	C <sup>a</sup> , Rdt. (%)
MgBr	H	H'	THF/éther, add. 15–26°C	67
MgBr	H	CH <sub>3</sub>	THF/éther, add. 10–26°C	58
Li	H	CH <sub>3</sub>	éther, add. 13–27°C	28 <sup>b</sup>
Li	H	CH <sub>3</sub>	éther, add. –60°C, contact –60 à 0°C	76
MgBr	CH <sub>3</sub>	H	THF/éther, add. 8–24°C	46
Li	CH <sub>3</sub>	H	éther, add. 15–26°C	Z/E: 75/25 10 <sup>b</sup>
Li	CH <sub>3</sub>	H	éther, add. –60°C, contact –60 à 0°C	Z/E: 60/40 42 Z/E: 75/25



<sup>b</sup> On isole également 25 à 30% de l'énamine dont dérive I.

### (a) Action du bromure d'allyl-zinc sur divers sels d'immonium

Les résultats du Tableau 4 montrent que: dans des conditions expérimentales usuelles, les sels dérivant de l'aldéhyde isobutyrique et de la pipéridine ou de la morpholine, semblent avoir vis à vis du bromure d'allyl-zinc une réactivité comparable à celle du sel d'immonium I dérivant du même aldéhyde et de la pyrrolidine. Il en est de même pour les sels d'immonium dérivant d'une cétone et de la pyrrolidine; toutefois le fait d'opérer à –40°C est susceptible d'améliorer le rendement de la réaction.

Pour le sel d'immonium II dérivant de l'aldéhyde butyrique et de la pyrrolidine, et le sel d'immonium III dérivant de l'aldéhyde isobutyrique et de la di-n-butylamine, des rendements analogues à ceux observés lors de l'action du bromure d'allyl-zinc sur I ne peuvent être obtenus qu'en modifiant les conditions expérimentales. En ce qui concerne II, il est nécessaire d'opérer à –40°C pour obtenir des rendements corrects; en effet, il semble qu'à une température supérieure à –20°C, le sel II se décompose rapidement. Avec III, il est nécessaire de chauffer le milieu réactionnel à reflux de l'éther pendant plusieurs heures pour obtenir un rendement satisfaisant.

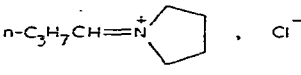
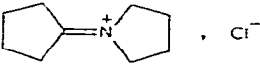
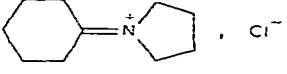
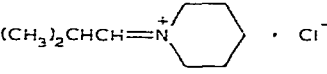
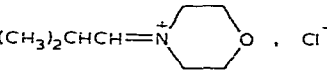
En conclusion, il semble donc qu'en modifiant les conditions expérimentales, on puisse étendre la synthèse d'amines tertiaires β-éthyléniques par réaction entre un organométallique et un sel d'immonium, à l'obtention de structures variées.

### (b) Action des aluminiques α-éthyléniques sur les sels d'immonium II et III

Les résultats obtenus (Tableau 5) permettent de faire les remarques suivantes: en opérant à –40°C avec II ou en effectuant un chauffage de 24 h à 35°C avec

TABLEAU 4

ACTION DU BROMURE D'ALLYL-ZINC SUR LES SELS D'IMMONIUM. DETERMINATION DES CONDITIONS OPTIMA

$R R' C \equiv \overset{+}{N} R''_2, X^-$	Conditions d'addition, puis contact 2 h à 20°C, sauf indications	A <sup>a</sup> , Rdt. (%)
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CH}=\overset{+}{N} \text{C}_4\text{H}_9, \text{Cl}^-$  (II)	THF/éther, add. 9–24°C	37
	THF/éther, add. –40°C et retour à 0°C	49
	THF/éther, add. –40°C et retour à 20°C en 2 h	59
 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}=\overset{+}{N} \text{C}_4\text{H}_9, \text{Cl}^-$	THF/éther, add. 10–24°C	30
	THF/éther, add. –40°C et retour à 20°C en 2 h	34
 $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{CH}=\overset{+}{N} \text{C}_4\text{H}_9, \text{Cl}^-$	THF/éther, add. 11–22°C	60
	THF/éther, add. 40°C et retour à 20°C en 2 h	87
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\overset{+}{N} \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{Cl}^-$ 	THF/éther, add. 13–27°C	74
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\overset{+}{N} \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}, \text{Cl}^-$ 	THF/éther, add. 10–23°C	68
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\overset{+}{N} \text{C}_4\text{H}_9, \text{Cl}^-$ (I) (rappel)	THF/éther, add. 20–30°C	79
$\text{CH}_2=\overset{+}{N}(\text{CH}_3)_2, \text{I}^-$	THF/éther, add. 15–26°C	80
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\overset{+}{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2, \text{Cl}^-$ (III)	THF/éther, add. –40°C	10
	THF/éther, add. 9–22°C	39
	THF/éther, add. 15–27°C, contact 6 h à 35°C	45
	THF/éther, add. 14–25°C, contact 24 h à 35°C	57

<sup>a</sup>  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{R})(\text{R}')-\text{NR}''_2$  (A).

III, les aluminiques  $\alpha$ -éthyléniques substitués conduisent aux amines tertiaires avec de bons rendements.

Lorsque  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ , ou  $\text{C}_6\text{H}_5$ , on obtient avec un excellent degré de pureté, les amines du type A correspondant à une réaction avec transposition allylique totale au niveau de l'organométallique. Lorsque  $\text{R} = \text{CH}_2=\text{CH}$ , comme nous l'avons remarqué précédemment, l'aluminique conduit à la seule amine du type B.

La réaction entre les aluminiques  $\alpha$ -éthyléniques et les sels d'immonium II et III permet donc la synthèse d'amines tertiaires pures:  $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{R})\text{CH}(\text{R}')-\text{N}(\text{R}'')_2$  (A) et  $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{R}')-\text{N}(\text{R}'')_2$  (B).

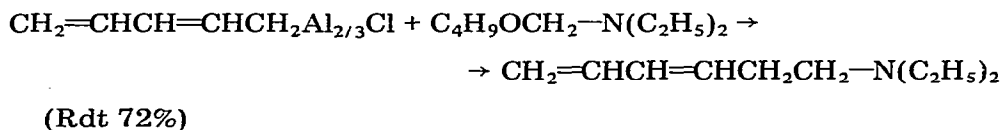
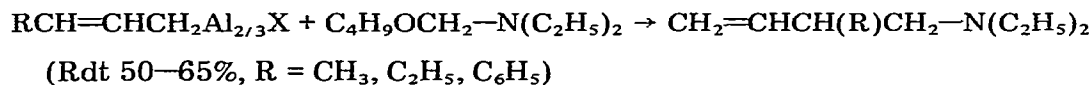
TABLEAU 5

ACTION DES ORGANOALUMINIQUES ALLYLIQUES  $RCH=CHCH_2M$  SUR II ET III. ETUDE DE LA SELECTIVITE DE LA REACTION

M	R	Sel d'immonium	Conditions expérimentales	Produits obtenus	
				Rdt. (%)	A/B <sup>a</sup>
Al <sub>2/3</sub> Br	CH <sub>3</sub>	II	THF/éther,	53	100/0
Al <sub>2/3</sub> Br	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	II	add. -40°C,	55	100/0
Al <sub>2/3</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	II	1 h à -40°C,	39	100/0
Al <sub>2/3</sub> Cl	CH=CH <sub>2</sub>	II	puis retour en 2 h à 20°C	64	0/100
Al <sub>2/3</sub> Br	CH <sub>3</sub>	III	THF/éther,	74	100/0
Al <sub>2/3</sub> Br	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	III	add. 20-25°C,	56	100/0
Al <sub>2/3</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	III	puis chauffage	55	100/0
Al <sub>2/3</sub> Cl	CH=CH <sub>2</sub>	III	24 h à 35°C	76	0/100

<sup>a</sup> CH<sub>2</sub>=CHCH(R)CH(R')-NR''<sub>2</sub> (A), RCH=CHCH<sub>2</sub>CH(R')-NR''<sub>2</sub> (B).

*Remarque:* Nous avons aussi vérifié que le comportement très tranché des aluminiques persistait également lorsqu'on remplace le sel d'immonium par un *gem*-aminoéther:

*(c) Action des organométalliques vinyliques sur les sels d'immonium II et III*

Malgré plusieurs essais, il ne nous a pas été possible d'étendre aux sels d'immonium II et III, la réaction observée au paragraphe précédent entre les magnésiens (ou lithiens) vinyliques et le sel d'immonium I.

**(4) Synthèse univoque d'amines tertiaires β-éthyléniques RCH=CHCH<sub>2</sub>CH(R')-N(R'')<sub>2</sub> Z et E**








Ces amines n'étant pas accessibles par synthèse organométallique directe, sauf dans le cas particulier de la série pentadiénylique, nous avons envisagé la réduction ménagée des amines β-acétyléniques (ou α-acétyléniques), préparées aisément dans la première partie [1]: RC≡CCH<sub>2</sub>CH(R')-N(R'')<sub>2</sub>; la structure Z doit pouvoir s'obtenir par semi-hydrogénation catalytique et la structure E par hydrogénation chimique.

*(a) Synthèse d'amines β-éthyléniques RCH=CHCH<sub>2</sub>CH(R')-N(R'')<sub>2</sub> Z*

Nous avons étudié la préparation de ces amines par réduction catalytique ménagée des amines β-acétyléniques, selon [2,3]. Les résultats du Tableau 6 montrent que cette méthode permet de préparer avec un bon rendement et en

TABLEAU 6

REDUCTION SELECTIVE DES AMINES ACÉTYLÉNIQUES SUBSTITUÉES EN AMINES ÉTHYLÉNIQUES Z PAR H<sub>2</sub>/Ni RANEY

Amine acétylénique D	Produits obtenus	
	Rdt. (%)	B' Z/B' E/D <sup>a</sup>
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}$ 	82	85/15/0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}$ 	83	100/0/0
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}$ 	84	100/0/0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}$ 	85	100/0/0
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}$ 	69	100/0/0
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(n\text{-C}_3\text{H}_7)-\text{N}$ 	81	100/0/0
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(n\text{-C}_3\text{H}_7)-\text{N}$ 	83	100/0/0
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	75	90/10/0
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	84	100/0/0

<sup>a</sup>  $\text{RC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(\text{R}')-\text{NR}_2''$  (D),  $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{R}')-\text{NR}_2''$  Z ou E (B').

général un excellent degré de pureté les amines β-éthyléniques de structure Z non accessibles à l'état pur par action d'un organométallique α-éthylénique sur un sel d'immonium.

On peut également noter qu'il est possible de préparer, par la même méthode, une amine α-éthylénique Z; cette amine peut être obtenue, mais en mélange avec l'isomère E et avec un rendement moyen, dans l'action du magnésien du bromo-1 propène sur I.








(b) Synthèse d'amines β-éthyléniques  $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{R}')-\text{N}(\text{R}'')_2$  E

Nous avons étudié la préparation des amines β-éthyléniques de structure E en réduisant par voie chimique les amines β-acétyléniques selon deux méthodes: réduction par le sodium au sein de l'ammoniac liquide selon [2] (Tableau 7), et



TABLEAU 7

REDUCTION DES AMINES ACÉTYLENIQUES SUBSTITUÉES EN AMINES ÉTHYLENIQUES *E* PAR Na/NH<sub>3</sub> LIQUIDE








Amine acétylénique D	Produits obtenus	
	Rdt. (%)	B' Z/B' E/D <sup>a</sup>
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}$ 	70	0/85 <sup>b</sup> /0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}$ 	76	0/75 <sup>b</sup> /15
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}$ 	65	0/10 <sup>b</sup> /60
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}$ 	70	0/85/15
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}$ 	66	10/90/0
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(n\text{-C}_3\text{H}_7)-\text{N}$ 	90	0/83/17
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(n\text{-C}_3\text{H}_7)-\text{N}$ 	78	0/62/38
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	83	0/30/70
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	77	0/0/100

<sup>a</sup>  $\text{RC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(\text{R}')-\text{NR}'_2$  (D),  $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{R}')-\text{NR}'_2$  Z ou E (B').<sup>b</sup> Dans chacun de ces cas, il y a en plus une impureté très difficile à séparer, de structure non précisée, respectivement pour 15, 10 et 30%.réduction par LiAlH<sub>4</sub> au sein du mélange THF/diglyme selon [4,5] (Tableau 8).

Ces résultats permettent de faire les constatations suivantes: avec le sodium au sein de l'ammoniac liquide, on obtient bien l'amine éthylénique de structure *E*, mais l'amine attendue est souvent accompagnée, soit par du produit de départ, soit par des impuretés, qu'il est difficile d'éliminer complètement par distillation. Par contre, les amines β-éthyléniques *E* sont généralement obtenues avec de bons rendements et un bon degré de pureté par la méthode utilisant LiAlH<sub>4</sub> au sein d'un mélange THF/diglyme. Il faut cependant signaler qu'il est nécessaire d'utiliser un excès de LiAlH<sub>4</sub> plus grand lorsque l'encombrement stérique croît (voir partie expérimentale) et, dans le cas d'amines très encombrées, on ne peut éviter la présence d'une certaine quantité d'amine de départ.

TABLEAU 8

REDUCTION SELECTIVE DES AMINES ACETYLENIQUES SUBSTITUEES EN AMINES ETHYLENIQUES *E* PAR  $\text{LiAlH}_4/\text{THF}/\text{diglyme}$

Amine acétylénique D	Produits obtenus	
	Rdt. (%)	B' Z/B' E/D <sup>a</sup>
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}$ 	40	0/100/0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}$ 	61	0/100/0
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}$ 	50	0/100/0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}$ 	65	0/100/0
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}$ 	60	0/100/0
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}[n\text{-C}_3\text{H}_7]-\text{N}$ 	50	0/100/0
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(n\text{-C}_3\text{H}_7)-\text{N}$ 	62	0/100/0
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	54	0/80/20
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	52	0/60/40

<sup>a</sup>  $\text{RC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(\text{R}')-\text{NR}_2''$  (D),  $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{R}')-\text{NR}_2''$  Z ou E (B').

## Conclusion

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

## Partie expérimentale

Généralités: voir [1].





### Préparation des sels d'immonium







Ils sont préparés selon [6–9] par action à  $-80^\circ\text{C}$  d'une solution anhydre (environ 2 N) d'acide chlorhydrique dans l'éther sur les énamines correspon-



TABLEAU 9

AMINES  $\beta$ -ETHYLENIQUES  $\text{CH}_2=\text{CHCH(R)CH(R')-NR}_2''$ 

Produits	Eb. (°C/mmHg)	$n_D^{20}$	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	RMN ( $\text{CCl}_4$ , $\delta$ (ppm))	Analyse (Trouvé (calc.) (%))			
					C	H	N	
$\text{CH}_2=\text{CHCH(CH}_3)_2\text{CH}[\text{CH(CH}_3)_2]_2\text{-N}$ 	88-89/12	1.4668	3070m, 1635m, 995m, 905F ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	0.76-1.16(m, 9, $\text{CH}_3$ ); 1.50-1.96(m, 5, $\text{CH}_2$ , $\text{CH-CH}_3$ ); 1.98-2.63(m, 2, CH); 2.65-2.90(m, 4, $\text{CH}_2\text{-N}$ ); 4.66-6.16(m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}$	79.55 (79.49)	12.73 (12.76)	7.68 (7.73)
$\text{CH}_2=\text{CHCH(CH}_3)_2\text{CH}[\text{CH(CH}_3)_2]_2\text{-N}$ 	99-100/12	1.4708	3080f, 1640f, 990f, 910m ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	0.70-1.17(m, 12, $\text{CH}_3$ ); 1.47-1.90(m, 5, $\text{CH}_2$ , CH); 1.97-2.28(d, 1, $\text{CH-}$ N); 2.70-3.15(m, 4, $\text{CH}_2\text{-}$ N); 4.60-6.20(m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}$	79.88 (79.93)	12.94 (12.90)	7.13 (7.17)
$\text{CH}_2=\text{CHCH(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{CH}[\text{CH(CH}_3)_2]_2\text{-N}$ 	124-125/10	1.4678	3080m, 1640m, 995m, 910F ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	0.60-1.00(m, 9, $\text{CH}_3$ ); 1.02-1.48(m, 6, $\text{CH}_2$ ); 1.50-2.06(m, 5, $\text{CH}_2$ cyclic, CH); 2.10-2.50(m, 2, $\text{CH-C=}$ , $\text{CH-N}$ ); 2.55- 3.00(m, 4, $\text{CH}_2\text{-N}$ ); 4.70- 6.06(m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{N}$	80.66 (80.64)	13.08 (13.09)	6.22 (6.27)
$\text{CH}_2=\text{CHCH(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{CH}[\text{CH(CH}_3)_2]_2\text{-N}$ 	117-118/0.1	1.5243	3080m, 1640m, 995m, 915F ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 1600m, 1500m, 760m, 700F ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )	0.76-1.13(2d, 6, $\text{CH}_3$ ); 1.16-2.13(m, 5, $\text{CH}_2$ , CH); 2.40-3.13(m, 5, $\text{CH}_2\text{-N}$ , CH-N); 3.43-3.83(dd, 1, CH-C=); 4.70-6.46(m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 7.10(s, 5, $\text{C}_6\text{H}_5$ )	$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}$	83.86 (83.89)	10.33 (10.35)	5.68 (5.76)

$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 	108-110/13	1.4776	3080m, 1640m, 995F, 910F ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	0.90(d, 6, $\text{CH}_3$ ); 1.47- 2.20(m, 5, $\text{CH}_2$ , CH); 2.25-2.53(dd, 1, CH-N); 2.57-2.86(m, 4, $\text{CH}_2$ -N); 2.84-3.33(m, 1, CH-C=); 4.67-6.23(m, 6, CH= $\text{CH}_2$ )	$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}$	80.71 (80.76)	12.04 (11.99)	7.28 (7.25)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}(\text{n-C}_3\text{H}_7)-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 	99-100/15	1.4648	3080m, 1640m, 995m, 910F ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	0.83(t, 3, $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ ); 1.00 (d, 3, CH- $\text{CH}$ ); 1.16- 1.50(m, 4, $\text{CH}_2$ ); 1.55- 1.90(m, 4, $\text{CH}_2$ cycle); 2.06-2.40(m, 2, CH); 2.42-2.80(m, 4, $\text{CH}_2$ -N); 4.67-6.20(m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}$	79.53 (79.49)	12.72 (12.78)	7.66 (7.73)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{n-C}_3\text{H}_7)-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 	134-135/15	1.4663	3080m, 1640m, 995m, 910F ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	0.66-1.03(m, 6, $\text{CH}_3$ ); 1.05-1.50(m, 10, $\text{CH}_2$ ); 1.53-1.90(m, 4, $\text{CH}_2$ - cycle); 2.05-2.45(m, 2, CH); 2.48-2.81(m, 4, $\text{CH}_2$ -N); 4.63-6.10(m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{N}$	80.70 (80.64)	13.05 (13.09)	6.22 (6.27)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{n-C}_3\text{H}_7)-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 	108-109/0.5	1.5138	3080m, 1635m, 990m, 910F ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 1600m, 1490m, 750m, 700F ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )	0.65-1.00(m, 3, $\text{CH}_3$ ); 1.08-1.85(m, 8, $\text{CH}_2$ ); 2.12-3.00(m, 5, CH-N- $\text{CH}_2$ ); 3.10-3.58(m, 1, CH); 4.63-6.53(m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 7.10(s, 5, $\text{C}_6\text{H}_5$ )	$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}$	83.96 (83.89)	10.20 (10.35)	5.68 (5.76)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 	110-111/0.1	1.4535	3080m, 1640m, 1000m, 910F ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	0.68-1.15(m, 15, $\text{CH}_3$ ); 1.17-1.55(m, 8, $\text{CH}_2$ ); 1.66-2.33(m, 3, CH); 2.36-2.74(m, 4, $\text{CH}_2$ -N); 4.70-6.16(m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}$	80.23 (80.26)	13.92 (13.89)	5.87 (5.85)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 	117-118/0.05	1.4549	3080m, 1640m, 1000m, 910F ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	0.66-1.05(m, 15, $\text{CH}_3$ ); 1.08-1.66(m, 14, $\text{CH}_2$ ); 1.70-2.30(m, 3, CH); 2.33-2.70(m, 4, $\text{CH}_2$ -N); 4.63-6.08(m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	$\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{N}$	81.05 (81.06)	13.94 (13.97)	5.01 (4.97)






(δ suite)

TABLEAU 9 (suite)

Produits	Eb., °C/mmHg	$n_D^{20}$	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	RMN ( $\text{CCl}_4$ , $\delta$ (ppm))	Analyse (Trouvé (calc.) (%))			
					C	H	N	
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$	128-129/0.05	1.4993	3080m, 1640m, 995m, 910F ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 1600f, 1495m, 750m, 700F ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )	0.60-1.05(m, 12, $\text{CH}_3$ ); 1.10-1.58(m, 8, $\text{CH}_2$ ); 1.85-2.90(m, 6, $\text{CH}_2-\text{N}$ , CH); 3.62(t, 1, $\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ ); 4.70-6.46(m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 7.16(s, 5, $\text{C}_6\text{H}_5$ )	$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}$	83.70 (83.66)	11.65 (11.70)	4.61 (4.64)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$	38/15 Lit., [39,40] 74/68	1.4256 1.4266	3080m, 1640m, 990F, 910F ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	0.70-1.30(m, 9, $\text{CH}_3$ ); 2.15-2.35(m, 3, CH- $\text{CH}_2-\text{N}$ ); 2.45(g, 4, $\text{CH}_2-\text{N}$ ); 4.70-6.05(m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$ )				
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$	83/52 Lit., [41] 80/44	1.4300 1.4314	3080m, 1640m, 990F, 910F ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	0.65-1.10(m, 9, $\text{CH}_3$ ); 1.10-1.50(m, 2, $\text{CH}_2$ ); 2.15-2.55(m, 7, CH, $\text{CH}_2-\text{N}$ ); 4.70-6.10(m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$ )				
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2-(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$	118/14 Lit., [41] 126/16	1.5031 1.5048	3080m, 1640m, 985F, 905F ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 1600m, 1495m, 750m, 700F ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )	0.60-1.05(m, 6, $\text{CH}_3$ ); 2.10-3.00(m, 6, $\text{CH}_2-\text{N}$ ); 3.10-3.60(m, 1, CH); 4.60-6.40(m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 7.10(s, 5, $\text{C}_6\text{H}_5$ )				

TABLEAU 10

AMINES ETHYLENIQUES  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{R}')-\text{NR}_2$ ,  $n = 0, 1$ 

Produits	Eb. (°C/mmHg)	$n_D^{20}$	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	RMN ( $\text{CCl}_4$ , $\delta$ (ppm))	Analyse (Trouvé (calc.) (%))			
					C	H	N	
$\text{CH}_2=\text{CHCH}[\text{CH}(\text{CH}_2)_2]-\text{N}$ 	75/17	1.4610	3080m, 1640m, 995F, 915F ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	0.82(d, 6, $\text{CH}_3$ ); 1.52-2.13 (m, 5, $\text{CH}_2$ , CH); 2.16- 2.87(m, 5, $\text{CH}_2-\text{N}$ , CH-N); 4.73-6.02(m, 3, CH=)	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$	78.38 (78.36)	12.46 (12.50)	9.09 (9.14)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_2)_2]-\text{N}$ 	80/13	1.4649	3070m, 1640m, 890F ( $\text{CH}_2=\text{C}$ )	0.86(d, 6, $\text{CH}_3$ ); 1.47-2.13 (m, 8, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$ , CH); 2.18-2.73(m, 5, $\text{CH}_2-\text{N}$ , CH-N); 4.57-4.83(m, 2, CH=)	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}$	79.06 (78.97)	12.58 (12.66)	8.43 (8.37)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_2)_2]-\text{N}$ 	80/14	1.4660	3080m, 1640m, 990m, 910F ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	0.86(d, 6, $\text{CH}_3$ ); 1.46-1.93 (m, 5, $\text{CH}_2$ , CH); 2.03- 2.36(m, 3, $\text{CH}_2-\text{CH}$ ); 2.40-2.73(m, 4, $\text{CH}_2-\text{N}$ ); 4.66-6.10(m, 3, CH=)	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}$	79.03 (78.97)	12.59 (12.66)	8.42 (8.37)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{n-C}_4\text{H}_7)-\text{N}$ 	92-93/16	1.4603	3080m, 1640m, 995m, 910F ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	0.86(l, 3, $\text{CH}_3$ ); 1.16-1.48 (m, 4, $\text{CH}_2$ ); 1.50-1.86(m, 4, $\text{CH}_2$ ); 2.05-2.35(m, 3, $\text{CH}_2-\text{CH}$ ); 2.38-2.73(m, 4, $\text{CH}_2-\text{N}$ ); 4.70-6.17(m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}$	79.07 (78.97)	12.57 (12.66)	8.40 (8.37)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_2)_2]-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 	125-126/16	1.4448	3080m, 1640m, 990m, 910F ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	0.68-1.05(m, 12, $\text{CH}_3$ ); 1.10-1.87(m, 9, $\text{CH}_2$ , CH- $\text{CH}_3$ ); 1.90-2.73(m, 7, $\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}$ , $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ ); 4.66-6.16(m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}$	79.98 (79.92)	13.77 (13.86)	6.18 (6.22)

(à suivre)

TABLEAU 10 (suite)





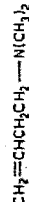




Produits	Eb. (°C/mmHg)	$n_D^{20}$	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	RMN ( $\text{CCl}_4$ , $\delta$ (ppm))	Analyses (Trouvé (calc.) (%))			
					C	H	N	
	117-118/16	1.4923	3080m, 1640m, 995m, 910F ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	1.30-1.86(m, 12, $\text{CH}_2$ ); 2.20(d, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$ ); 2.43-2.80(m, 4, $\text{CH}_2-\text{N}$ ); 4.65-6.20(m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}$	80.44 (80.38)	11.76 (11.81)	7.78 (7.81)
	133-134/16	1.4968	3080m, 1640m, 995m, 905F ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	1.16-1.90(m, 14, $\text{CH}_2$ ); 2.07(d, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$ ); 2.40-2.80(m, 4, $\text{CH}_2-\text{N}$ ); 4.63-6.13(m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}$	80.78 (80.76)	11.95 (11.99)	7.27 (7.25)
	100-101/16	1.4650	3080m, 1640m, 990m, 905F ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	0.70(d, 6, $\text{CH}_3$ ); 1.33-1.73 (m, 6, $\text{CH}_2$ ); 1.77-2.30(m, 4, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$ , $\text{CH}$ ); 2.35- 2.73(m, 4, $\text{CH}_2-\text{N}$ ); 4.65- 6.16(m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}$	79.55 (79.49)	12.69 (12.78)	7.69 (7.73)
	107-108/17	1.4638	3080m, 1640m, 995m, 910F ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	0.90(d, 6, $\text{CH}_3$ ); 1.50-1.96 (m, 1, $\text{CH}-\text{CH}_3$ ); 2.00- 2.36(m, 3, $\text{CH}_2-\text{CH}$ ); 2.40-2.73(m, 4, $\text{CH}_2-\text{N}$ ); 3.50(1, 4, $\text{CH}_2-\text{O}$ ); 4.73- 6.19(m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}$	72.12 (72.08)	11.50 (11.55)	7.68 (7.64)
	93/760 Litt. [42]; 94-95/760	1.4142 1.4130	3080m, 1640m, 990F, 910F ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ )	2.16(s, 6, $\text{CH}_3$ ); 2.06-2.60 (m, 4, $\text{CH}_2$ ); 4.80-6.23(m, 3, $\text{CH}=\text{}$ )				



TABLEAU 11  
AMINES  $\beta$ -ETHYLENIQUES  $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{R}')-\text{NR}'_2$

Produits	Eb. (°C/mmHg)	$n_D^{20}$	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	RMN ( $\text{CCl}_4$ , $\delta$ (ppm))	Analyse (Trouvé (calc.) (%))			
					C	H	N	
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}$ 	105-106/12	1.4720	1665f (C=C)	0.87(d, 6, $\text{CH}_3$ ); 1.50-1.97 (m, 11, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ , $\text{CH}_2$ - cycle, CH); 2.00-2.33(m, 3, $\text{CH}-\text{CH}_2$ ); 2.86-2.76(m, 4, $\text{CH}_2-\text{N}$ ); 4.93-5.30(m, 1, $\text{CH}=\text{C}$ )	$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}$	80.01 (79.93)	12.85 (12.90)	7.11 (7.17)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}$ $Z + E$ 	127-128/0.07		1660f, 1650f, 965m, 740f ( $\text{CH}=\text{CH}$ ); 1600m, 1500m, 760m, 700f ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )	0.90(d, 6, $\text{CH}_3$ ); 1.50-2.10 (m, 9, $\text{CH}_2$ -cycle, CH); 2.15-2.40(m, 3, $\text{CH}_2-\text{CH}$ ); 2.44-2.76(m, 4, $\text{CH}_2-\text{N}$ ); 5.76-6.40(m, 2, $\text{CH}=\text{C}$ ); 7.10(s, 5, $\text{C}_6\text{H}_5$ )	$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}$	83.84 (83.89)	10.39 (10.36)	5.79 (5.76)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}$ 	115-116/12	1.4932	3080f, 3030f, 1650m, 1600m, 1000f, 950m, 895f ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ $\text{CH}=\text{CH}$ )	0.87(d, 6, $\text{CH}_3$ ); 1.50-2.03 (m, 5, $\text{CH}_2$ -cycle, CH); 2.06-2.37(m, 3, $\text{CH}_2-\text{CH}$ ); 2.40-2.80(m, 4, $\text{CH}_2-\text{N}$ ); 4.67-6.66(m, 5, $\text{CH}=\text{CH}-$ $\text{CH}=\text{CH}_2$ )	$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}$	80.78 (80.76)	11.94 (11.99)	7.21 (7.26)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{n-C}_3\text{H}_7)-\text{N}$ 	122-123/12	1.4931	3080f, 3040f, 1650m, 1600m, 1000f, 950m, 895f ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ $\text{CH}=\text{CH}$ )	0.86(t, 3, $\text{CH}_3$ ); 1.16-1.50 (m, 4, $\text{CH}_2$ ); 1.52-1.86(m, 4, $\text{CH}_2$ -cycle); 2.05-2.30(m, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ ); 2.32-2.70(m, 5, $\text{CH}-\text{N}-\text{CH}_2$ ); 4.66-6.52 (m, 5, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ )	$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}$	80.79 (80.76)	11.96 (11.99)	7.20 (7.26)






(à suivre)

TABLEAU II (suite)

Produits	Eb. (°C/mmHg)	$n_D^{20}$	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	R-MN ( $\text{CCl}_4$ , $\delta$ (ppm))	Analyse (Trouvé (calc.) (%))		
					C	H	N
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_n\text{---N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	106-107/0.04	1.4742	3080f, 3040f, 1650m, 1600m, 1000F, 945m, 895F ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ $\text{CH}=\text{CH}$ )	0.66-1.02(m, 12, $\text{CH}_3$ ); 1.05-1.50(m, 8, $\text{CH}_2$ ); 1.66-2.55(m, 8, CH, $\text{CH}_2-\text{N}$ , $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$ ); 4.66- 6.56(m, 5, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ )	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{N}$ 81.24 (81.20)	13.20 (13.23)	5.55 (5.57)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{---N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	64-65/10	1.4668	3080f, 3030f, 1650m, 1600m, 1000F, 960m, 895F ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ $\text{CH}=\text{CH}$ )	1.10(t, 6, $\text{CH}_3$ ); 1.90-2.70 (m, 8, $\text{CH}_2-\text{N}$ , $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$ ); 4.70-6.50(m, 5, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ )	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$ 78.30 (78.86)	12.55 (12.50)	9.17 (9.14)

TABLEAU 12

AMINES  $\beta$ -ETHYLENIQUES  $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{R}')-\text{NR}'_2\text{Z}$ 

Produits	Eb. (°C/mmHg)	$n_D^{20}$	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	RMN ( $\text{CCl}_4$ , $\delta$ (ppm))	Analyse (Trouvé (calc.) (%))		
					C	H	N
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 	84/13	1.4638	3020m, 1650f, 730m (CH=CH)	0.83(d, 6, $\text{CH}_3$ ); 1.56–2.15 (m, 8, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$ , CH); 2.18–2.67(m, 4, $\text{CH}_2-\text{N}$ ); 2.80(dd, 1, CH–N); 5.03– 5.90(m, 2, CH=)	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}$ 79.02 (78.97)	12.63 (12.66)	8.33 (8.37)
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 	104/13	1.4703	3020m, 1650f 700m (CH=CH)	0.86(d, 6, $\text{CH}_3$ ); 1.50–1.83 (m, 8, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$ cycle, CH); 1.90–2.36(m, 3, $\text{CH}_2-\text{CH}$ ); 2.40–2.80(m, 4, $\text{CH}_2-\text{N}$ ); 5.06–5.63(m, 2, CH=)	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}$ 79.51 (79.49)	12.76 (12.78)	7.77 (7.73)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 	115/13	1.4668	3020m, 1645m, 710m (CH=CH)	0.76–1.16(m, 9, $\text{CH}_3$ ); 1.52–1.97(m, 5, $\text{CH}_2$ cycle, CH); 2.00–2.33(m, 5, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{N}$ ); 2.43– 2.83(m, 4, $\text{CH}_2-\text{N}$ ); 4.96–5.57(m, 2, CH=)	$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}$ 80.02 (79.93)	12.85 (12.90)	7.20 (7.17)
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 	140/13	1.4692	3020f, 1650f, 715m (CH=CH)	0.70–1.06(m, 9, $\text{CH}_3$ ); 1.13–1.53(m, 4, $\text{CH}_2$ ); 1.56–2.00(m, 5, $\text{CH}_2$ cycle, CH); 2.03–2.37(m, 5, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{N}$ ); 2.43– 2.83(m, 4, $\text{CH}_2-\text{N}$ ); 4.90– 5.62(m, 2, CH=)	$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{N}$ 80.61 (80.64)	13.05 (13.09)	6.30 (6.27)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 	112/10	1.4692	3010f, 1650f, 720m (CH=CH)	0.76–1.10(m, 12, $\text{CH}_3$ ); 1.52–1.90(m, 4, $\text{CH}_2$ ); 1.92–2.38(m, 4, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{N}$ ); 2.55–3.10(m, 5, CH–N– $\text{CH}_2$ ); 4.95–5.55 (m, 2, CH=)	$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}$ 80.35 (80.31)	13.02 (13.00)	6.66 (6.69)

(à suivre)

TABLEAU 12 (suite)










Produits	Eb. (°C/mmHg)	$n_D^{20}$	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	RMN ( $\text{CCl}_4$ , $\delta$ (ppm))	Analyse (Trouvé (calc.) (%))			
					C	H	N	
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{N}-\text{C}_4\text{H}_7)-\text{N}$ 	102/11	1.4668	3020m, 1655f, 720m (CH=CH)	0.86(t, 3, $\text{CH}_3$ ): 1.25-1.58 (m, 4, $\text{CH}_2$ ); 1.60-2.00(m, 7, $\text{CH}_2$ cycle, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$ ); 2.05-2.38(m, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ ); 2.42-2.93(m, 5, $\text{CH}-\text{N}-$ $\text{CH}_2$ ); 5.28-5.54(m, 2 $\text{CH}=\text{C}$ )	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}$	79.52 (79.49)	12.74 (12.78)	7.75 (7.78)
$n-\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{N}-\text{C}_4\text{H}_7)-\text{N}$ 	139/11	1.4672	3020m, 1650f, 730m (CH=CH)	0.66-1.05(m, 6, $\text{CH}_3$ ); 1.10-1.50(m, 8, $\text{CH}_2$ ); 1.56-1.85(m, 4, $\text{CH}_2$ - cycle); 1.88-2.25(m, 4, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ ); 2.38-2.68(m, 5, $\text{CH}-\text{N}-\text{CH}_2$ ); 5.16- 5.50(m, 2, $\text{CH}=\text{C}$ )	$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{N}$	80.70 (80.64)	13.04 (13.09)	6.29 (6.26)
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 	75/0.07	1.4520	3020m, 1655f, 720f (CH=CH)	0.66-1.05(m, 12, $\text{CH}_3$ ); 1.08-1.46(m, 8, $\text{CH}_2$ ); 1.62(d, 3, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$ ); 1.88-2.52(m, 8, $\text{CH}$ , $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ , $\text{CH}_2-\text{N}$ ); 5.15-5.50(m, 2, $\text{CH}=\text{C}$ )	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}$	80.34 (80.26)	13.85 (13.89)	6.87 (6.85)
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 	112/0.08	1.4558	3020m, 1655f, 730m (CH=CH)	0.66-1.08(m, 15, $\text{CH}_3$ ); 1.10-1.58(m, 12, $\text{CH}_2$ ); 1.72-2.60(m, 10, $\text{CH}$ , $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ , $\text{CH}_2-\text{N}$ ); 5.05-5.60(m, 2, $\text{CH}=\text{C}$ )	$\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{N}$	81.10 (81.06)	14.00 (13.97)	4.95 (4.97)





TABLEAU 13

AMINES  $\beta$ -ETHYLENIQUES  $RCH=CHCH_2CH(R')-NR'_2E$ 

Produits	Eb. (°C/mmHg)	$n_D^{20}$	IR ( $cm^{-1}$ )	RMN ( $CCl_4$ , $\delta$ (ppm))	Analyse (Trouvé (calc.) (%))			
					C	H	N	
$CH_3CH=CHCH[CH(CH_3)_2]-N$ 	82/13	1.4608	3010m, 1670m, 970F (CH=CH)	0.78(d, 6, CH <sub>3</sub> ); 1.46-1.98 (m, 8, CH <sub>3</sub> -C=, CH <sub>2</sub> cycle, CH); 2.14-2.68(m, 5, CH <sub>2</sub> -N, CH-N); 4.93- 5.75(m, 2, CH=)	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N	78.93 (78.97)	12.62 (12.66)	8.43 (8.37)
$CH_3CH=CHCH_2CH[CH(CH_3)_2]-N$ 	100/13	1.4662	3020m, 1670f, 965F (CH=CH)	0.86(d, 6, CH <sub>3</sub> ); 1.50-1.80 (m, 8, CH <sub>3</sub> -C=, CH <sub>2</sub> cycle, CH); 1.85-2.30(m, 3, CH <sub>2</sub> -CH); 2.33-2.82(m, 4, CH <sub>2</sub> -N); 5.12-5.70(m, 2, CH=)	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> N	79.48 (79.49)	12.75 (12.78)	7.78 (7.73)
$C_2H_5CH=CHCH_2CH[CH(CH_3)_2]-N$ 	104/10	1.4670	3010f, 1660f 960F (CH=CH)	0.73-1.17(m, 9, CH <sub>3</sub> ) 1.53-1.90(m, 5, CH <sub>2</sub> cycle, CH); 1.92-2.30(m, 5, CH <sub>2</sub> -C=, CH-N); 2.36- 2.80(m, 4, CH <sub>2</sub> -N); 5.23- 5.60(m, 2, CH=)	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> N	79.95 (79.93)	12.88 (12.90)	7.20 (7.17)
$n-C_4H_9CH=CHCH_2CH[CH(CH_3)_2]-N$ 	135/9	1.4672	3010m, 1660f, 970F (CH=CH)	0.68-1.00(m, 9, CH <sub>3</sub> ); 1.06-1.45(m, 4, CH <sub>2</sub> ); 1.47-1.78(m, 5, CH <sub>2</sub> cycle, CH); 1.80-2.30(m, 5, CH <sub>2</sub> -C=, CH-N); 2.32- 2.73(m, 4, CH <sub>2</sub> -N); 5.07-5.53(m, 2, CH=)	C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> N	80.68 (80.64)	13.06 (13.09)	6.25 (6.27)
$C_2H_5CH=CHCH(CH_3)CH[CH(CH_3)_2]-N$ 	110/10	1.4680	3020f, 1640f, 965F (CH=CH)	0.70-1.18(m, 12, CH <sub>3</sub> ); 1.50-1.85(m, 4, CH <sub>2</sub> ); 1.87-2.50(m, 4, CH <sub>2</sub> -C=, CH); 2.55-3.00(m, 5, CH-N-CH <sub>2</sub> ); 5.18-5.50 (m, 2, CH=)	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> N	80.27 (80.31)	13.05 (13.00)	6.72 (6.69)

(à suivre)

TABLEAU 13 (suite)

Produits	Eb. °C/mmHg	<sup>20</sup> D	IR (cm <sup>-1</sup> )	RMN (CCl <sub>4</sub> , δ (ppm))	Analyse (Trouvé (calc.) (%))			
					C	H	N	
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{n-C}_3\text{H}_7)\text{-N}$  $\text{F}$	98/9	1.4632	3040m, 1650lf, 965F (CH=CH)	0.88(t, 3, CH <sub>3</sub> ); 1.10-1.50 (m, 4, CH <sub>2</sub> ); 1.52-1.87 (m, 7, CH <sub>2</sub> cycle, CH <sub>3</sub> -C=); 1.92-2.30(m, 2, CH <sub>2</sub> -C=); 2.35-2.70(m, 5, CH-N- CH <sub>2</sub> ); 5.20-5.52(m, 2, CH=)	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> N	79.53 (79.49)	12.69 (12.78)	7.76 (7.73)
$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{n-C}_3\text{H}_7)\text{-N}$  $\text{F}$	132/10	1.4649	3040f, 1650f, 960F (CH=CH)	0.70-1.10(m, 6, CH <sub>3</sub> ); 1.15-1.55(m, 8, CH <sub>2</sub> ); 1.57-1.90(m, 4, CH <sub>2</sub> cycle); 1.94-2.30(m, 4, CH <sub>2</sub> -C=); 2.35-2.75(m, 5, CH-N- CH <sub>2</sub> ); 5.20-5.48(m, 2, CH=)	C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> N	80.67 (80.64)	13.02 (13.09)	6.24 (6.26)
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{-N}$  $\text{F}$	(isolé en CPG)	1.4504	3030m, 1650lf, 970F (CH=CH)	0.62-1.05(m, 12, CH <sub>3</sub> ); 1.08-1.49(m, 8, CH <sub>2</sub> ); 1.60(d, 3, CH <sub>3</sub> -C=); 1.62-2.55(m, 8, CH, CH <sub>2</sub> -C=, CH <sub>2</sub> -N); 5.17- 5.60(m, 2, CH=)	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> N	80.30 (80.26)	13.85 (13.89)	5.87 (5.85)
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{-N}$  $\text{F}$	(isolé en CPG)	1.4524	3030m, 1650lf, 970F (CH=CH)	0.70-1.08(m, 15, CH <sub>3</sub> ); 1.10-1.58(m, 12, CH <sub>2</sub> ); 1.65-2.15(m, 5, CH <sub>2</sub> -C=, CH); 2.20-2.65(m, 5, CH <sub>2</sub> -N-CH); 5.00-5.75(m, 2, CH=)	C <sub>19</sub> H <sub>39</sub> N	81.13 (81.06)	14.01 (13.97)	4.91 (4.97)

lytique de nickel de Raney fraîchement préparé. Lorsque 0.05 à 0.055 mole d'hydrogène est absorbée, le milieu réactionnel est filtré pour éliminer le catalyseur. On verse ensuite sur 200 ml d'eau. La phase organique est séparée, diluée dans 50 ml d'éther, séchée sur  $K_2CO_3$  et filtrée. Après élimination de l'éther, l'amine éthylénique est isolée par distillation.

#### *Mode opératoire général pour l'obtention des amines éthyléniques E*

Ces amines sont obtenues soit par réduction à l'aide du sodium au sein de  $NH_3$  liq. selon [2], soit par réduction à l'aide de  $LiAlH_4$  au sein d'un mélange THF/diglyme selon [4,5].

(1) *Réduction par Na/ $NH_3$  liquide.* 0.05 mole d'amine acétylénique est ajoutée goutte à goutte, en 10 min environ, à une solution de 0.15 at. g de sodium dans 150 ml de  $NH_3$  liq. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu sous agitation pendant 2 h. On ajoute alors par petites quantités 10 g de  $NH_4Cl$  afin de détruire l'excès de sodium. Après évaporation de la majeure partie de l'ammoniac, on ajoute 50 ml d'éther, puis 100 ml d'eau glacée. La phase organique est décantée et la phase aqueuse est extraite par  $3 \times 40$  ml d'éther. Les phases éthérées sont séchées sur  $K_2CO_3$  et filtrées. Après élimination de l'éther, l'amine éthylénique est isolée par distillation.

(2) *Réduction par  $LiAlH_4$ /THF/diglyme.* A un mélange de 10 ml de THF et de 50 ml de  $(C_2H_5OCH_2CH_2)_2O$  (distillé au préalable sur  $LiAlH_4$ ), on ajoute 0.085 mole (3.2 g) de  $LiAlH_4$ . Après agitation pendant 15 min, on ajoute goutte à goutte 0.05 mole d'amine acétylénique et le milieu réactionnel est ensuite maintenu sous agitation pendant 6 h à 115–120°C. Après refroidissement, le milieu est traité par de l'eau glacée et la phase aqueuse est extraite par  $4 \times 30$  ml d'éther. Les phases éthérées sont traitées par une solution de HCl à 20% puis l'amine est libérée de son chlorhydrate par une solution de soude à 20%. Après séchage sur  $K_2CO_3$ , filtration et élimination de l'éther, l'amine éthylénique est isolée par distillation.

Pour les amines acétyléniques dérivant de I et surtout de III, il est recommandé d'utiliser 0.13 mole de  $LiAlH_4$  pour 0.05 mole d'amine.

#### *Produits obtenus*

Amines  $\beta$ -éthyléniques  $CH_2=CHCH(R)CH(R')-N(R'')_2$ : Tableau 9; amines éthyléniques  $CH_2=CH(CH_2)_nCH(R')-N(R'')_2$ ,  $n = 0, 1$ : Tableau 10; amines  $\beta$ -éthyléniques  $RCH=CHCH_2CH(R')-N(R'')_2$ : Tableau 11; amines  $\beta$ -éthyléniques  $RCH=CHCH_2-CH(R')-N(R'')_2$  *Z*: Tableau 12; amines  $\beta$ -éthyléniques  $RCH=CHCH_2CH(R')-N(R'')_2$  *E*: Tableau 13.

#### **Bibliographie**

- 1 G. Courtois, M. Harama et Ph. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 218 (1981) 1.
- 2 K.N. Campbell et L.T. Eby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 216 et 2683.
- 3 R.L. Augustine, *Catalytic Hydrogenation*, Marcel Dekker Inc., New York, 1965, p. 69.
- 4 L.H. Slaugh, *Tetrahedron*, 22 (1966) 1741.
- 5 E.F. Magoon et L.H. Slaugh, *Tetrahedron*, 23 (1967) 4509.
- 6 G. Opitz et W. Merz, *Liebigs Ann. Chem.*, 652 (1962) 139.
- 7 R.L. Peterson, J.L. Johnson, R.P. Holysz et A.C. Hott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 1115.
- 8 L. Allais, P. Angibeaud, R. Michelot et B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim. France*, (1970) 539.

- 9 G. Opitz, H. Hellmann et H.W. Schubert, *Liebigs. Ann. Chem.*, 623 (1959) 112 et 117.
- 10 G. Opitz, H. Hellmann, H. Mildemberger et H. Suhr, *Liebigs Ann. Chem.*, 649 (1961) 36 et 47.
- 11 E. Benzing, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 521.
- 12 R. Dulou, E. Elkik et A. Veillard, *Bull. Soc. Chim. France*, (1960) 967.
- 13 M.J. Umen et H.O. House, *Organic Syntheses*, 53 (1973) 48.
- 14 M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, 1 (1956) 161.
- 15 W.G. Young, J.F. Lane, A. Loshokoff et S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59 (1937) 2441.
- 16 J.J. Eisch et A.M. Jacobs, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2145.
- 17 Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. France*, (1968) 4156.
- 18 F. Barbot et Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. France*, (1977) 113.
- 19 C.H. Chan, Thèse doctorat de spécialité, Poitiers 1976.
- 20 P.R. Jones, E.J. Goller et W.J. Kauffman, *J. Org. Chem.*, (1969) 3566.
- 21 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. France*, (1962) 974.
- 22 L. Miginiac, Ph. Miginiac et Ch. Prevost, *Bull. Soc. Chim. France*, (1965) 3560.
- 23 Ch. Prevost, Ph. Miginiac et L. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. France*, (1964) 2485.
- 24 L.E. Friedrich et R.A. Cormier, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 3011.
- 25 G.F. Woods et H.F. Lederle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 2245.
- 26 Ph. Miginiac, *Ann. Chim.*, 8 (1962) 445.
- 27 F. Gerard et Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. France*, (1974) 2527.
- 28 F. Gerard et Ph. Miginiac, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, 275 (1972) 1129.
- 29 H. Gilman, F.W. Moore et O. Baine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2479.
- 30 H. Levy et A.C. Cope, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1684.
- 31 V.R. Sandel, S.V. McKinley et H.H. Freedman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 495.
- 32 R. Waack et M.A. Doran, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1651.
- 33 H. Normant, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, 239 (1954) 1811.
- 34 R.B. Bates, D.W. Gosselink et J.A. Kaczynski, *Tetrahedron Letters*, (1967) 199 et 205.
- 35 R.B. Bates, S. Brenner et C.M. Cole, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2130.
- 36 R.B. Bates, S. Brenner, C.M. Cole, E.W. Davidson, G.D. Rorsythe, D.A. McCombs et A.S. Roth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 926.
- 37 H. Normant, *Bull. Soc. Chim. France*, (1959) 1764.
- 38 D.B. Denney et W.R. Davis, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 537.
- 39 C. Nivert, B. Mauze et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) 69.
- 40 G. Courtois, M. Harama et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 198 (1980) 1.
- 41 B. Mauze et L. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. France*, (1968) 2544.
- 42 G. Wittig et T.F. Burger, *Liebigs Ann. Chem.*, 632 (1960) 85.