

# CO-OLIGOMÉRISATION DE BUTADIÈNE ET D'HÉTÉRODIÈNES AZOTÉS CATALYSÉE PAR LE NICKEL

## CONTRÔLE DE LA SÉLECTIVITÉ

P. BRUN, A. TENAGLIA et B. WAEGELL

Laboratoire de Stéréochimie, associé au CNRS (LA 109), Université d'Aix-Marseille, Centre de St-Jérôme, 13013 Marseille, France

(Received in France 11 July 1983)

**Résumé**—La co-oligomérisation du butadiène avec des hétérodiènes et des hétéro-oléfines azotées catalysée par le nickel (0) est décrite. En particulier nous montrons comment la sélectivité de ces réactions c'est-à-dire la formation de produits linéaires ou cycliques peut être contrôlée par la structure des substrats utilisés ainsi que par la nature du système catalytique utilisé.

**Abstract**—Nickel (0) catalysed co-oligomerization of butadiene with heterodienes and hetero-olefins is described. It is shown how the selectivity of these reactions can be controlled by the position of the heteroatom in the heteropartner and also by the nature of the catalytic system used.

### INTRODUCTION

Depuis les années 60,<sup>1</sup> la réaction de cyclo-oligomérisation du butadiène catalysée par le nickel zérovalent a été largement étudiée.<sup>2</sup> Ces travaux ont été étendus à la co-oligomérisation du butadiène avec l'éthylène<sup>3</sup> puis à la co-oligomérisation du butadiène avec des hétéro-oléfines telles les imines<sup>4</sup> ou les hydrazones.<sup>5</sup>

Suivant la nature des catalyseurs employés<sup>4</sup> et des substrats<sup>4,5</sup> mis en jeu, il est possible d'obtenir soit des molécules aza ou diaza cyclododécatriéniques, soit des dérivés linéaires octadiényles ou octatriényles. Il était donc souhaitable de procéder à une étude systématique, dans des conditions expérimentales homogènes, de la co-oligomérisation du butadiène avec divers azadiènes (azines, hydrazones...). Les résultats obtenus sont rapportés dans le présent article. Il a ainsi été montré que l'utilisation d'un cocatalyseur protique comme le méthanol permet d'obtenir de façon univoque des systèmes linéaires octatriényles. Dans ces mêmes conditions, des hétérodiènes réputés ne donner que des dérivés cyclododécatriéniques, évoluent vers la formation de systèmes octatriényles linéaires. Des dérivés du même type sont également obtenus avec des hydrazones tétrasubstituées qui ne co-oligomérisent pas dans les conditions habituelles. Avec les imines conjuguées—qui n'avaient pas été étudiées jusqu'à présent—il est possible d'obtenir de façon univoque des diènes octatriényles.

### RESULTATS

#### Conditions expérimentales

Toutes la réactions ont été réalisées sous argon. Le catalyseur est préparé *in situ* par réduction, à 0° dans le benzène de l'acétylacétonate de nickel par le diéthyléthoxy aluminium en présence du ligand qui, sauf spécification contraire, est la triphénylphosphine. En effet des essais systématiques avec tous les hétérosystèmes utilisés ont montré que les réactions étudiées n'étaient pas affectées par la nature du ligand phosphoré utilisé. Le butadiène, l'azadiène, le nickel, le réducteur et le ligand sont utilisés dans un rapport 80:40:1:1:1. L'azadiène et le butadiène sont rajoutés ensemble à la solution contenant le catalyseur. Tous les rendements indiqués dans ce travail sont des rendements en produits isolés et sont calculés par rapport à l'hétérodiène ou à l'hétéro-oléfine mis en réaction.

#### Co-oligomérisation d'azines avec du butadiène

La co-oligomérisation d'azine avec du butadiène, catalysée par du nickel zérovalent, est connue pour conduire à des diaza-1,2-cyclododécatriènes-1,5,9-itt<sup>6</sup> (Fig. 1).

Nos résultats (Tableau 1) montrent que la réaction peut être étendue à toute une série d'azines (y compris à des azines dérivées d'aldéhydes conjugués) et que les facteurs d'ordre stérique jouent un rôle important.

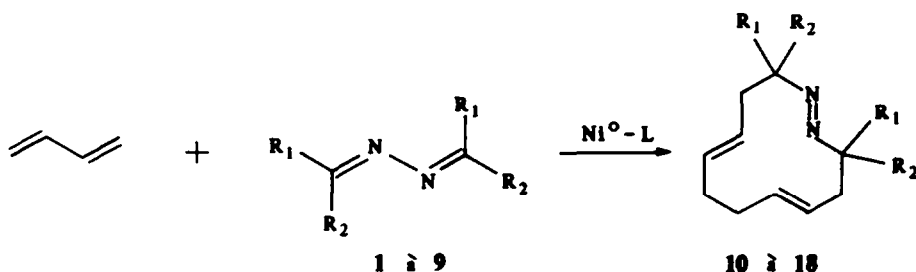


Fig. 1.

Tableau 1. Co-oligomérisation d'azines avec du butadiène

| Azine | R <sup>1</sup>                        | R <sup>2</sup>  | Cond.<br>expér. (°/hr) | Diaza<br>CDT | Rdt (%) |
|-------|---------------------------------------|-----------------|------------------------|--------------|---------|
| 1     | CH <sub>3</sub>                       | H               | 60/24                  | 10           | 96      |
| 2     | CH <sub>3</sub>                       | CH <sub>3</sub> | 40/24                  | 11           | 93      |
| 3     | —(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —    | —               | 60/30                  | 12           | 49      |
| 4     | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>         | H               | 40/3                   | 13           | 85      |
| 5     | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>         | CH <sub>3</sub> | 45/60                  | 14           | 15      |
| 6     | <i>t</i> -Bu                          | CH <sub>3</sub> | 90/20                  | 15           | 0       |
| 7     | <i>iso</i> -Pr                        | <i>iso</i> -Pr  | 80/60                  | 16           | 0       |
| 8     | CH <sub>3</sub> —CH=CH—               | H               | 60/18                  | 17           | 90      |
| 9     | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH=CH— | H               | 75/20                  | 18           | 61      |

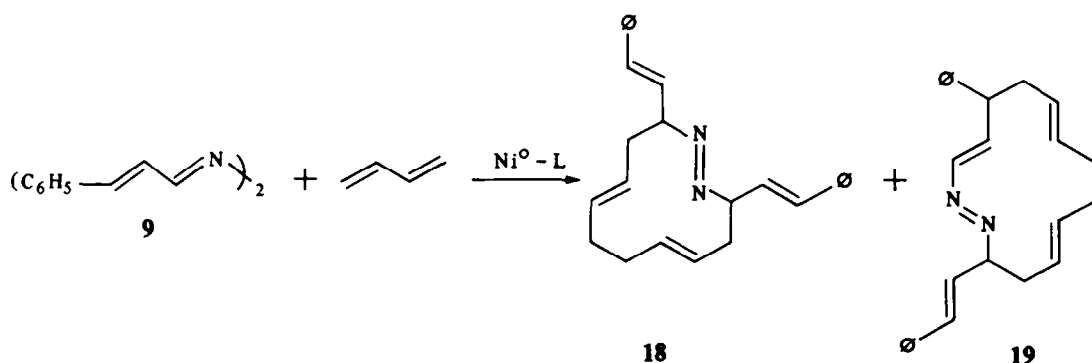


Fig. 2.

Dans tous les cas, il se forme également un peu de cyclo-oligomères du butadiène (COD et CDT).

#### Stereochimie des produits formés

Lors de la cyclo-oligomérisation des azines plusieurs isomères peuvent être formés. En particulier, dans le cas des aldazines (R<sup>1</sup> = alkyl ou aryl, R<sup>2</sup> = H), la RMN <sup>1</sup>H permet de montrer que les composés 10 et 17 sont présents sous la forme d'un mélange d'isomères *trans* et *cis*<sup>6</sup> respectivement dans le rapport 6 : 1 et 1 : 1. Pour les composés 13 et 18 seules sont visibles en RMN les formes où les substituants en-3 et en-12 sont *trans* par rapport au plan moyen de la molécule.

#### Influence de la structure des azines sur le cours de la réaction d'oligomérisation

La réaction est particulièrement sensible à la taille des substituants portés par les carbones en α des hétéroatomes. L'introduction d'un isopropyle ou d'un tertibutyle conduit à un rendement nul (azines 6 et 7).

Lorsqu'on passe de l'azine 4 à l'azine 5, on note une baisse sensible du rendement que n'améliorent pas des conditions expérimentales beaucoup plus dures.<sup>7</sup>

Dans le cas de l'azine 9, un second produit 19 a été isolé (Rdt : 15%) (Fig. 2).

La structure de tétra-aza-1,2,5,6-cyclododécatriène-1,5,9-ttt (Fig. 3) a été attribuée au produit mineur 20 qui se forme lors de la co-oligomérisation de 1 avec le butadiène.

La formation de 20 dépend, en fait, du rapport azine-butadiène mis en réaction comme l'indiquent les résultats consignés dans le Tableau 2.

D'après Heimbach et Schenkluhn<sup>8</sup> et Reinehr,<sup>9</sup> la formation de 20 dépend également des propriétés donneur-accepteur du ligand. Deux isomères du produit 20 sont détectables en CPG dans un rapport 1 : 6 et peuvent être isolés. D'après les spectres de RMN <sup>1</sup>H, il s'agit respectivement pour l'isomère mineur de la forme où deux méthyles en -3 et -4 sont *cis* et où les méthyles en -7 et -12 sont équatoriaux et pour l'isomère

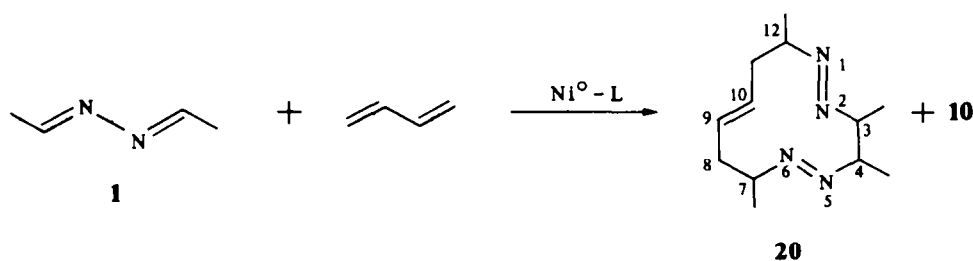


Fig. 3.

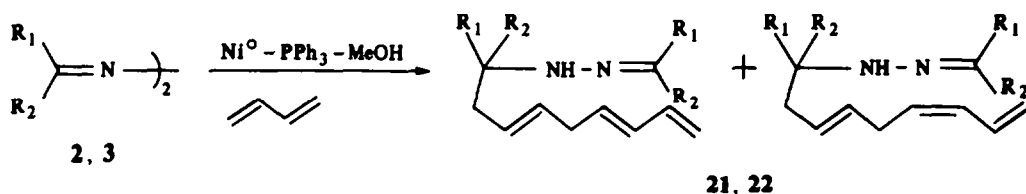


Fig. 4.

Tableau 2. Influence du rapport azine-butadiène sur la formation de **20**

| Azine-butadiène | Rdt (%) | <b>10</b> | <b>20</b> |
|-----------------|---------|-----------|-----------|
| 10:30           | 96      | 68        | 32        |
| 10:7            | 95      | 15        | 85        |
| 10:1            | 100     | 6         | 94        |

majeur de la forme où les méthyles-3 et -4 sont *cis* et les méthyles en -7 et -12 respectivement axiaux et équatoriaux.

La formation de produit du type **20** est limitée aux aldazines. Elle n'est pas observée avec les cétazines même lorsqu'on utilise la moins encombrée d'entre elles **2**.

#### Influence d'un cocatalyseur protique

L'influence d'un cocatalyseur protique sur le cours de la réaction<sup>4</sup> a été étudiée en présence de triphénylphosphine comme ligand. Les réactions ont été réalisées en présence de deux équivalents de méthanol par rapport au nickel. Le cours de la réaction est alors totalement modifié et seule la formation de co-oligomères linéaires est observée avec cétazines<sup>10</sup> (Fig. 4 et Tableau 3).

Néanmoins, cette réaction est limitée aux cétazines puisque dans les mêmes conditions, les aldazines **1** et **4** conduisent aux dérivés cycliques. Les oligomères linéaires formés **21** et **22** sont présents sous les forme de deux isomères visibles en RMN <sup>13</sup>C. Dans la forme où les trois doubles liaisons sont *trans*, le carbone *sp*<sup>2</sup> terminal résonne à  $\delta 115 \pm 0.5$  tandis que le carbone *sp*<sup>3</sup> situé entre les deux liaisons résonne à  $\delta 35$ . Dans l'autre isomère ces deux hydrazones résonnent respectivement à  $\delta 117 \pm 0.5$  et  $31 \pm 1$ .<sup>11</sup>

Ces hydrazones ne sont stables qu'en solution diluée et polymérisent rapidement à l'état pur ; néanmoins, elles ont pu être caractérisées sans ambiguïté par leurs données spectroscopiques.

#### Co-oligomérisation d'hydrazones avec le butadiène

Lors de la co-oligomérisation d'hydrazones avec le butadiène, la structure du co-oligomère formé dépend de la structure de l'hydrazone de départ<sup>5</sup> et en particulier de la présence d'un atome d'hydrogène sur l'un des centres en  $\alpha$  ou  $\alpha'$  de l'azote doublement lié. Les deux cas de figure possibles sont représentés dans la Fig. 5.

La position des hydrogènes dans l'hydrazone de départ joue donc un rôle décisif sur l'évolution de la réaction. La co-oligomérisation du butadiène avec des

Tableau 3. Influence d'un cocatalyseur protique sur la réaction d'oligomérisation d'azines avec le butadiène

| Azine    | R <sup>1</sup>                     | R <sup>2</sup>  | Cond. expér.<br>(°/hr) | Oligomère                           | Rdt (%) |
|----------|------------------------------------|-----------------|------------------------|-------------------------------------|---------|
| <b>2</b> | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub> | 60/40                  | <b>21</b> <i>cis</i> + <i>trans</i> | 70      |
| <b>3</b> | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> - |                 | 60/40                  | <b>22</b> <i>cis</i> + <i>trans</i> | 68      |
| <b>1</b> | CH <sub>3</sub>                    | H               | 60/40                  | <b>10</b>                           | 0       |
| <b>4</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | H               | 60/40                  | <b>13</b>                           | 0       |

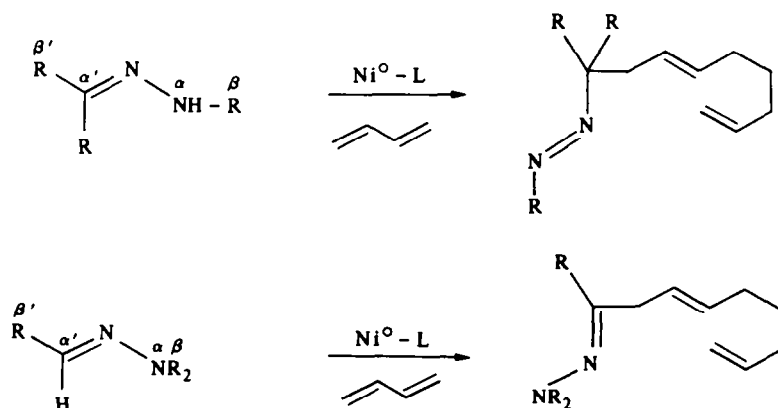


Fig. 5.

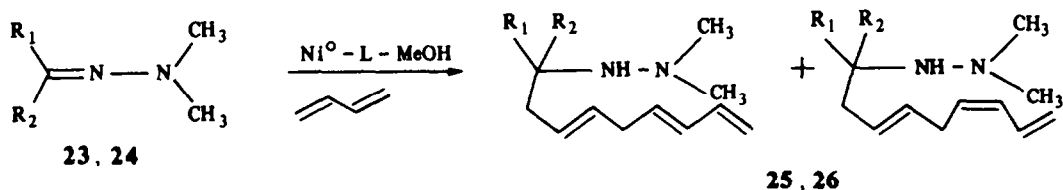


Fig. 6.

Tableau 4. Co-oligomérisation d'hydrazones avec du butadiène

| Hydrazone | R <sup>1</sup>                     | R <sup>2</sup> | Cond. expér.<br>(°/hr) | Oligomère | Rdt (%) |
|-----------|------------------------------------|----------------|------------------------|-----------|---------|
| <b>23</b> | —(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> — |                | 40/40                  | <b>25</b> | 84%     |
| <b>24</b> | —(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> — |                | 60/40                  | <b>26</b> | 65%     |

*N,N*-diméthylhydrazones de cétones où il n'y a pas d'H en  $\alpha$  et  $\alpha'$  a été étudiée. Dans les conditions habituelles de la réaction les *N,N*-diméthylhydrazones **23** et **24** restent inchangées. Par contre, il a été possible de les rendre réactives dans cette réaction de co-oligomérisation en ajoutant au milieu réactionnel deux équivalents de méthanol par rapport au nickel mis en réaction. Il se forme alors des hydrazines à chaîne octatriénylee (Fig. 6; Tableau 4).<sup>10</sup>

Deux isomères, dosés par RMN, sont formés au cours de la réaction.

#### Co-oligomérisation d'imines conjuguées avec le butadiène

Lors de la co-oligomérisation catalysée par le Ni (0)

des imines non conjuguées avec le butadiène, la nature des produits formés dépend des conditions expérimentales<sup>4</sup> (Fig. 7). Mais dans tous les cas elle fait uniquement intervenir la formation d'une seule liaison carbone-carbone impliquant le carbone de la fonction imine. Il était donc souhaitable d'étudier la co-oligomérisation d'imines conjuguées afin de déterminer si un tel système se comportait comme un diène ou comme une hétéro-oléfine.

Les résultats obtenus dans le présent travail avec les imines conjuguées sont indiqués dans Fig. 8 et dans Tableau 5<sup>10</sup> et montrent que la réaction se fait exclusivement sur le carbone  $sp^2$  lié à l'azote.

Les composés **33–38** existent sous deux formes aisément distinguables en RMN du <sup>13</sup>C.

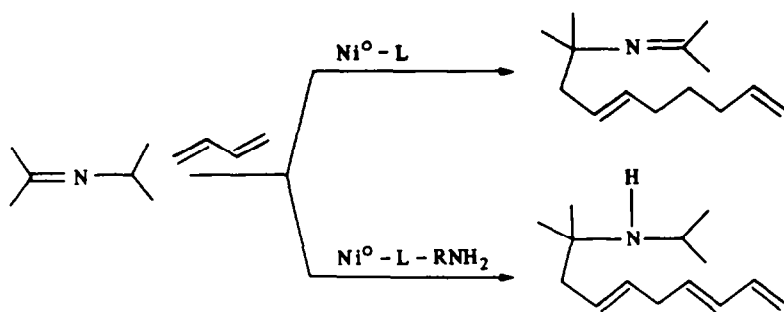


Fig. 7.

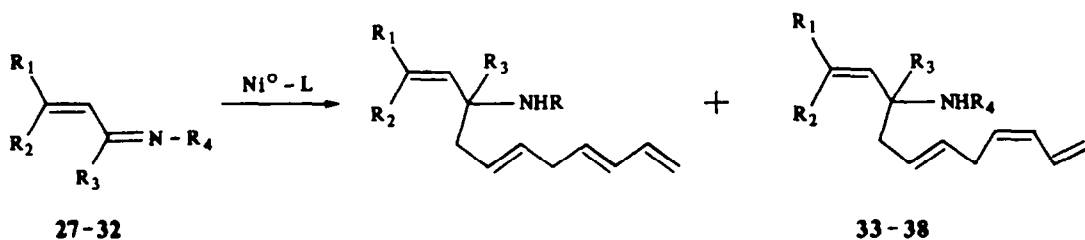


Fig. 8.

Tableau 5. Co-oligomérisation d'imines conjuguées avec le butadiène

| Imine | R <sup>1</sup>                | R <sup>2</sup>  | R <sup>3</sup>  | R <sup>4</sup>                                 | Cond. expér.<br>(°/hr) | Oligomère | Rdt (%) |
|-------|-------------------------------|-----------------|-----------------|------------------------------------------------|------------------------|-----------|---------|
| 27    | CH <sub>3</sub>               | H               | H               | <i>n</i> -Pr                                   | 48/60                  | 33        | 97      |
| 28    | CH <sub>3</sub>               | H               | H               | <i>iso</i> -Pr                                 | 48/60                  | 34        | 75      |
| 29    | CH <sub>3</sub>               | H               | H               | C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                 | 48/60                  | 35        | 98      |
| 30    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | H               | H               | <i>iso</i> -Pr                                 | 48/60                  | 36        | 80      |
| 31    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | H               | H               | CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 48/60                  | 37        | 75      |
| 32    | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | <i>iso</i> -Pr                                 | 48/60                  | 38        | 55      |

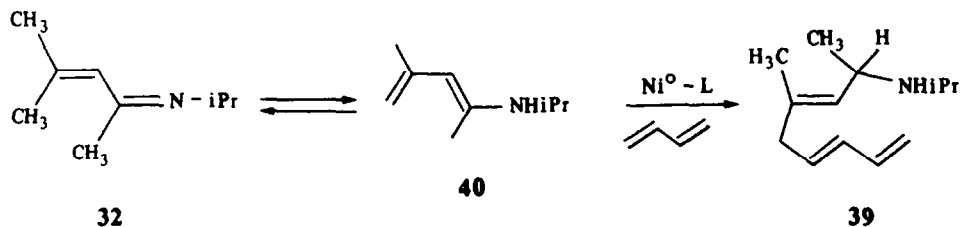


Fig. 9.

*Influence de la structure des imines conjuguées*

Le comportement des imines 27–31 dérivées d'aldéhydes est similaire. Par contre pour 32, imine dérivée d'une cétone conjuguée, il se forme à côté du composé 38 un composé 39 (Rdt : 15%) (Fig. 9). De par sa structure, l'amine 39 est formée par isomérisation préalable de 32 en diène amine 40 laquelle réagit avec le butadiène pour conduire à 39.

Les résultats obtenus mettent en évidence la formation de dérivés linéaires, comme cela est le cas avec les imines.<sup>4</sup> Ceci contraste avec le seul exemple décrit<sup>12</sup> (Fig. 10) qui fasse intervenir une imine conjuguée et qui indique l'obtention de dérivés cycliques. En fait lorsque nous avons reproduit cette réaction avec nos conditions expérimentales ou avec celles utilisées par l'auteur, seul le dérivé 42 à chaîne octatriényle a été obtenu.

## DISCUSSION

Ces résultats ainsi que ceux décrits dans la littérature montrent que la réaction de co-oligomérisation du

butadiène catalysée par le nickel peut être étendue à un grand nombre de substrats azotés insaturés. Un certain nombre de points communs à l'ensemble de ces réactions peuvent être dégagés. Ainsi, dans les conditions expérimentales que nous utilisons, la N-alkylation n'a jamais été observée. Lorsque dans l'hétérosystème existent une double liaison C=C et une double liaison C=N, cette dernière constitue préférentiellement le centre réactif du système. Enfin, l'utilisation d'un catalyseur modifié par adjonction d'un système protique peut permettre de modifier la sélectivité de la réaction ou de rendre réactifs des substrats qui autrement ne réagiraient pas avec le butadiène.

Le mécanisme de la co-oligomérisation des hétérodiènes avec le butadiène n'est pas établi avec certitude puisqu'aucun des intermédiaires mis en jeu dans le cycle catalytique n'a été isolé. Néanmoins, sur la base des données expérimentales un certain nombre d'hypothèses raisonnables peuvent être avancées. Ces réactions, font, pour leur grande majorité, intervenir la co-oligomérisation de deux butadiènes avec un

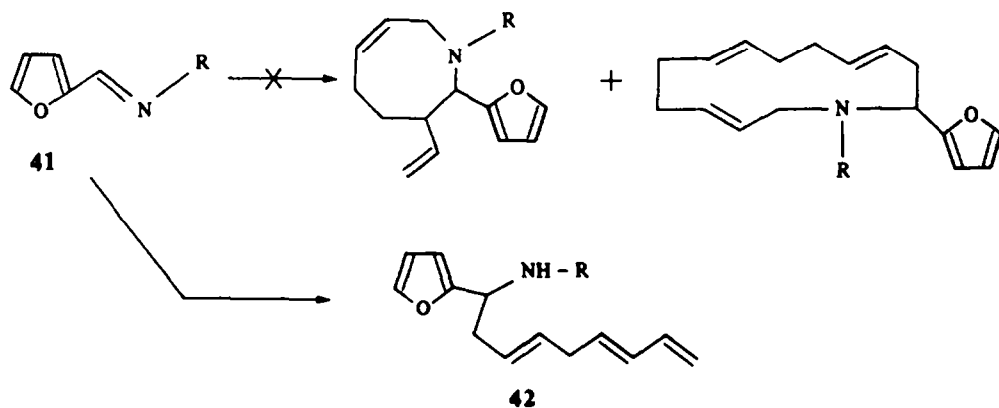


Fig. 10.

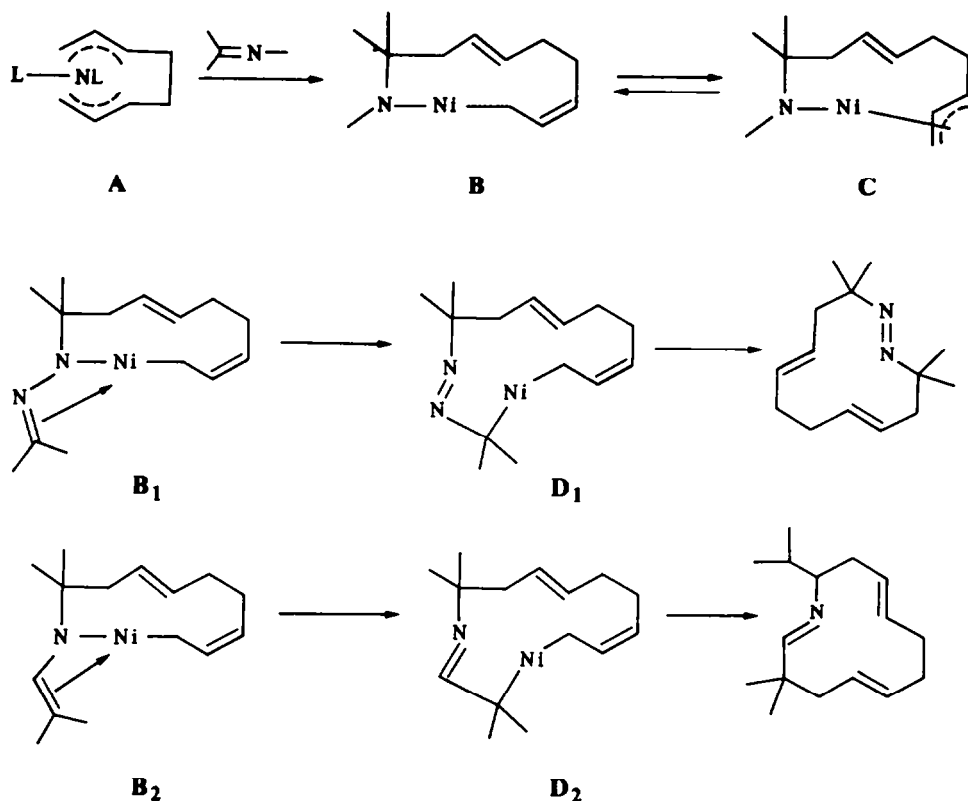


Schéma 1.

hétérodiène ou une hétéro-oléfine. Il semble donc raisonnable de faire intervenir comme premier intermédiaire commun à toutes ces réactions un complexe **A** bis  $\pi$  allyle en C-8 analogue à celui détecté lors de l'oligomérisation du butadiène lui-même.<sup>2</sup> Dans une deuxième étape le motif C=N, d'abord coordonné au nickel, pourrait s'insérer dans le complexe bis  $\pi$  allyle **A** pour conduire au métallacycle **B** ou au complexe  $\sigma$ ,  $\pi$  allyle **C** dans lequel le métal serait lié à l'azote.

En effet, l'insertion du motif C=N se fait toujours avec formation d'une liaison C—C. Il s'agit sans doute là d'un effet directionnel dû à la perturbation créée par la présence de l'azote dans le système insaturé<sup>13</sup> qui engendre une polarisation de la liaison C=N. Ce résultat est à opposer à celui observé lors de la co-oligomérisation du butadiène avec les *N*-methylhydrazones catalysée par le palladium où on observe essentiellement une *N*-alkylation.<sup>14</sup>

L'évolution ultérieure du métallacycle **B** ou du complexe **C** dans des conditions aprotiques dépendra uniquement de la structure des hétérodiènes utilisés (Schémas 1 et 2). Ainsi, avec les diaza-2,3-diènes-1,3 (azines) (Schéma 1), la deuxième double liaison C=N au niveau du complexe **B<sub>1</sub>** est convenablement située pour être coordonnée au métal et peut donc s'insérer dans la liaison N—Ni conduisant ainsi à un intermédiaire **D<sub>1</sub>**. L'élimination réductrice du nickel conduit au diazacyclododécatriène. La même approche rend également compte des observations faites par Reinehr qui indique que, dans des conditions catalytiques analogues à celles que nous utilisons, les aza-2-diènes-1,3 (vinylimines) conduisent à la forma-

tion d'azacyclododécatriène.<sup>8,9</sup> L'insertion du motif C=N dans le complexe bis  $\pi$  allyle **A** conduit à un métallacycle **B<sub>2</sub>**. Dans **B<sub>2</sub>** la double liaison exocyclique est convenablement placée pour être insérée dans la liaison N—Ni d'où la formation d'un métallacycle **D<sub>2</sub>** analogue à **D<sub>1</sub>**. L'élimination réductrice du nickel conduit alors à l'azacyclododécatriène. Cependant dans ce cas (vinylimines) la réactivité est sensible à la nature et à la concentration du ligand utilisé puisque la structure de produits formés peut être modifiée en jouant sur ces facteurs. En présence d'un large excès de ligand  $[P(C_6H_{11})_3]$  il se forme essentiellement un dérivé linéaire (Schéma 2). Au niveau du complexe **B<sub>2</sub>**, la double liaison exocyclique coordonnée au nickel est déplacée par la phosphine ce qui défavorise la réaction d'insertion au profit d'une réaction de  $\beta$ -élimination suivie d'une réaction d'élimination réductrice d'où la formation de dérivés linéaires (*vide infra*). Une situation semblable se retrouve dans le cas des aza-1-diènes-1,3 (imines conjuguées). La double liaison C=C exocyclique au niveau du complexe **B<sub>4</sub>** n'est pas dans une position favorable à une insertion dans la liaison N—Ni et **B<sub>4</sub>** évolue alors vers la formation de dérivés linéaires.

L'intermédiaire initial postulé jusqu'à présent est constitué par le système bis  $\pi$  allyle nickelé **A** et ne peut rendre compte de la formation de tétra-azacyclododécatriène du type **20**. Dans ce cas il faut envisager le passage par un complexe de type **E** formé par couplage oxydant d'une molécule d'aldazine et d'une molécule de butadiène, complexe dans lequel on aurait un motif diaza  $\pi$  allyle (Schéma 3).<sup>15</sup> Une

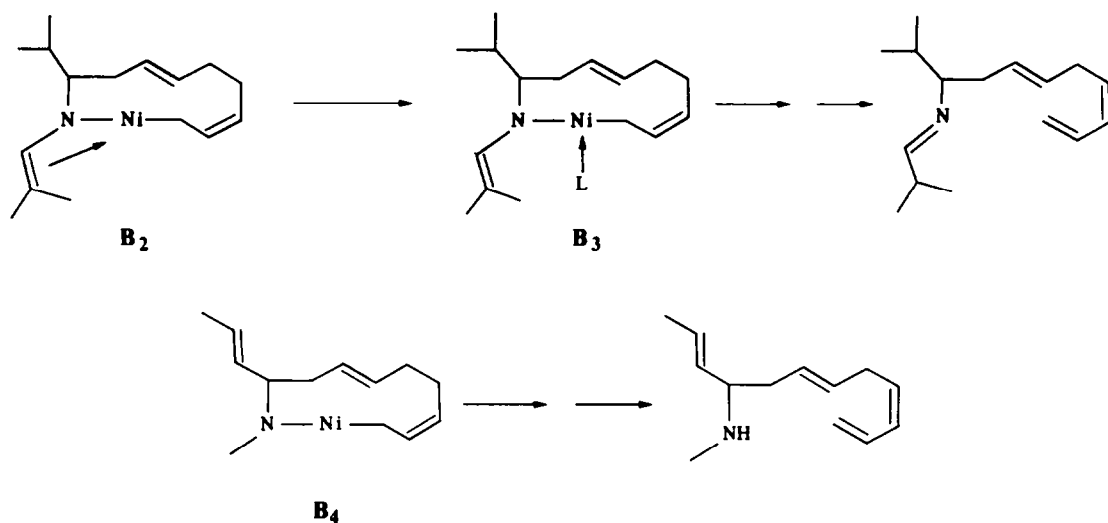


Schéma 2.

évolution de **E** tout à fait similaire à celle postulée pour **A** permet d'expliquer la formation des produits observés.

Sur la base du comportement particulier des imines conjuguées nous proposons une insertion séquentielle des motifs insaturés dans le système bis  $\pi$  allyle **A** (**A**  $\rightarrow$  **B**) puis dans la liaison N—Ni au niveau d'un complexe **B** (**B**  $\rightarrow$  **D**). Cela revient à considérer que le motif C=N, même lorsqu'il est conjugué, se comporte comme une hétéro-oléfine isolée plutôt que comme un diène conjugué. En effet, du fait de la structure des produits obtenus l'insertion en bloc du motif diénique (C=C—C=N) peut être éliminée dans le cas des imines conjuguées. Seul le motif C=N est en effet impliqué dans la réaction. Dans le cas des azines ou des vinylamines (Schéma 1), il est difficile d'éliminer une insertion en bloc du motif diénique. Cependant, nos résultats avec les azines dérivées d'aldéhydes conjugués montrent la formation de dérivés correspondant à l'insertion de deux ou de trois doubles liaisons mais pas à l'insertion des quatre doubles liaisons conjuguées (Fig. 2). Un des motifs C=N se comporte donc comme une hétéro-oléfine isolée plutôt que comme faisant partie d'un motif diénique. Enfin, les résultats de

Reinehr<sup>9</sup> sur le comportement des aza-2-diènes-1,3 en présence d'un large excès de ligand indiquent également l'insertion du seul motif C=N dans le complexe bis  $\pi$ -allyle (Schéma 2). La co-oligomérisation du butadiène avec les aza-1-diènes-1,3 (**27–32**) conduit à la formation d'amines à chaîne octatriénylée. Ce résultat s'oppose à celui observé dans des conditions identiques,<sup>4</sup> lors de la co-oligomérisation d'imines avec le butadiène. Dans ce dernier cas, lorsque la réaction est réalisée dans des conditions parfaitement aprotiques, la co-oligomérisation avec le butadiène conduit à des imines à chaîne octadiénylée dont la structure est fonction de la présence d'un atome d'hydrogène sur un des carbones en  $\alpha$  de l'azote<sup>4</sup> (Schéma 4).

On retrouve là un comportement tout à fait analogue à celui décrit précédemment pour les hydrazones.

Par contre, en présence d'un cocatalyseur protique, il se forme exclusivement des amines à chaîne octatriénylée semblables à celles que nous obtenons à partir des imines conjuguées. La même observation se retrouve d'ailleurs dans le cas des *N,N*-diméthylhydrazones de cétones qui ne conduisent à la formation d'hydrazines à chaîne octatriénylée qu'en présence d'un cocatalyseur protique alors qu'elles ne

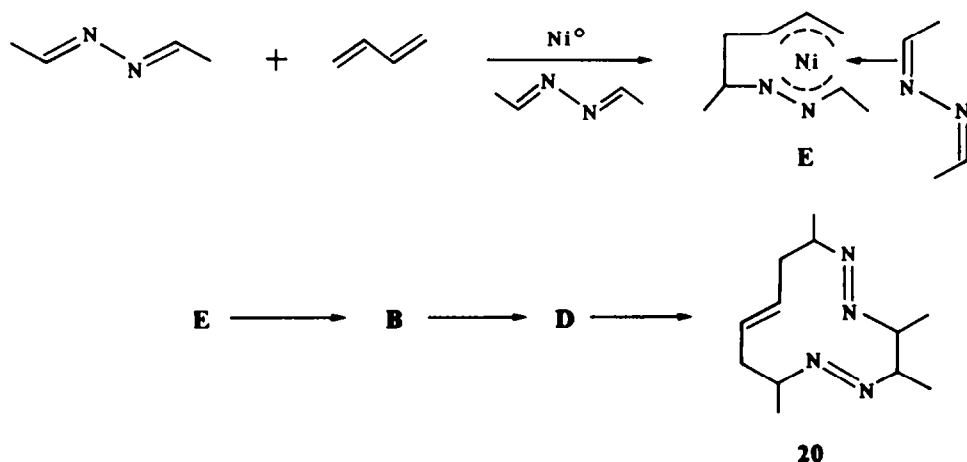


Schéma 3.

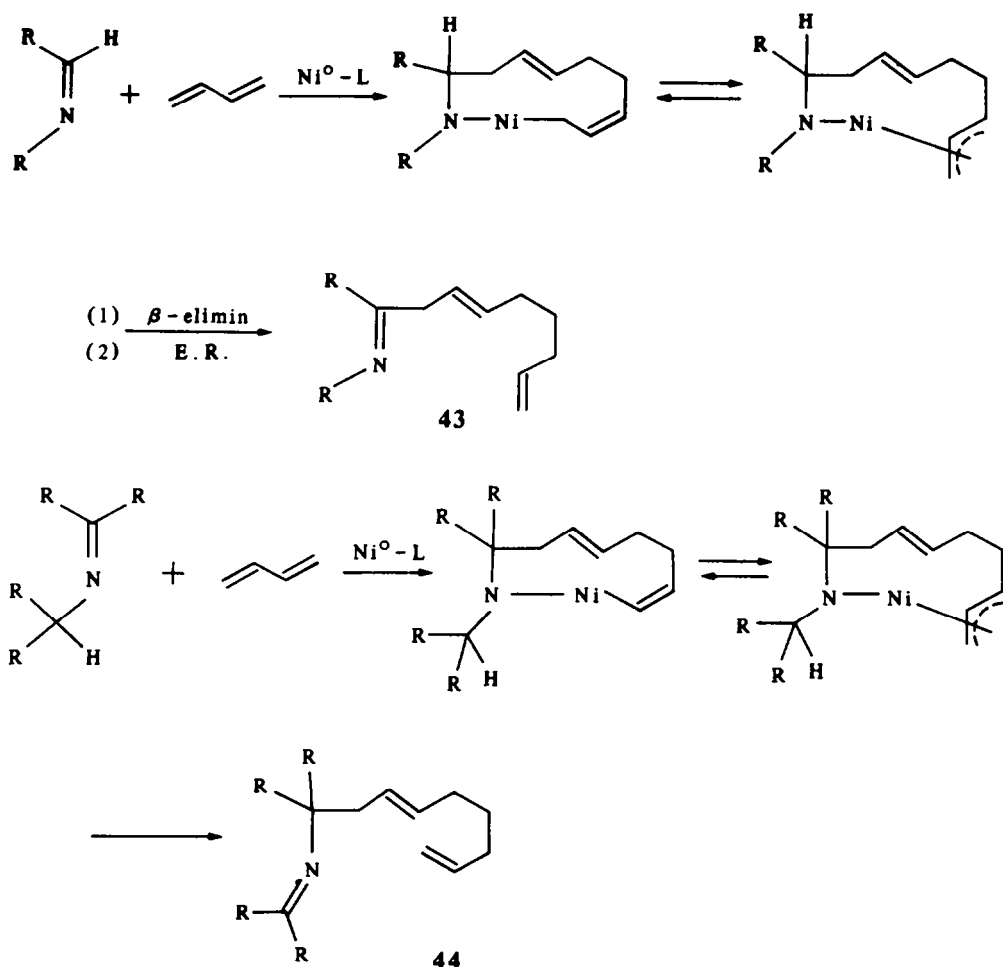


Schéma 4.

réagissent pas en l'absence de ce dernier. Il en est de même pour les azines qui, dans ces conditions protiques, co-oligomérisent avec le butadiène pour former des hydrazones à chaîne octatriényle.

En ce qui concerne les réactions de co-oligomérisation d'imines conjuguées avec le butadiène dans des conditions aprotiques, la formation d'amines à chaîne octatriényle doit vraisemblablement faire intervenir un cocatalyseur protique. Celui-ci peut être soit l'isomère diène amine de l'imine elle-même (voir 40 Fig. 9) soit plutôt un dérivé résultant de l'oligomérisation de l'imine conjuguée et du butadiène (voir 43 ou 44, Schéma 4) dont l'isomérisation même partielle en enamine fournirait la trace de cocatalyseur protique nécessaire.

La formation de ces dérivés à chaîne octatriényle doit donc faire intervenir un mécanisme similaire pour les imines, les azines, les hydrazones et les aza-1-diènes-1,3. Celui-ci peut être représenté de façon générale comme indiqué sur le Schéma 5.

Lors d'une première étape, on retrouverait un métallacycle du type **B** analogue à celui conduisant aux dérivés cycliques. Celui-ci est en équilibre<sup>2</sup> avec deux complexes  $\sigma, \pi$  allyles **C1** et **C2** eux-mêmes en équilibre avec les métallacycles correspondants **F1** et **F2** (formes

$\sigma, \sigma$ ) (Schéma 5). Le cocatalyseur protique **SH**, après coordination au nickel, servirait de relais à un transfert circulaire d'hydrogène d'où la formation d'un dérivé possédant une fonction  $NH$  et une chaîne octatriényle dont la stéréochimie au niveau du diène terminal dépend du métallacycle impliqué (**F1** ou **F2**).

En conclusion de ce travail, il est possible sur la base d'une hypothèse mécanistique faisant intervenir des intermédiaires communs dans tous les cas, de rationaliser l'ensemble des résultats obtenus ainsi que ceux déjà décrits. D'autre part, au cours de ce travail nous avons pu montrer que la formation de dérivés cycliques ou linéaires était fonction de la structure et en particulier de la position relative du ou des hétéroatomes dans l'enchaînement diénique.

Dans le cas où des dérivés cycliques sont formés, l'adjonction au milieu réactionnel d'un cocatalyseur protique permet de faire diverger la réaction de co-oligomérisation vers la formation exclusive de dérivés linéaires. Il s'agit donc là d'un moyen très efficace pour contrôler la sélectivité de ces réactions. Cette même stratégie permet, en outre, de rendre réactifs lors d'une réaction de co-oligomérisation, des substrats qui ne le sont pas dans les conditions catalytiques généralement utilisées.

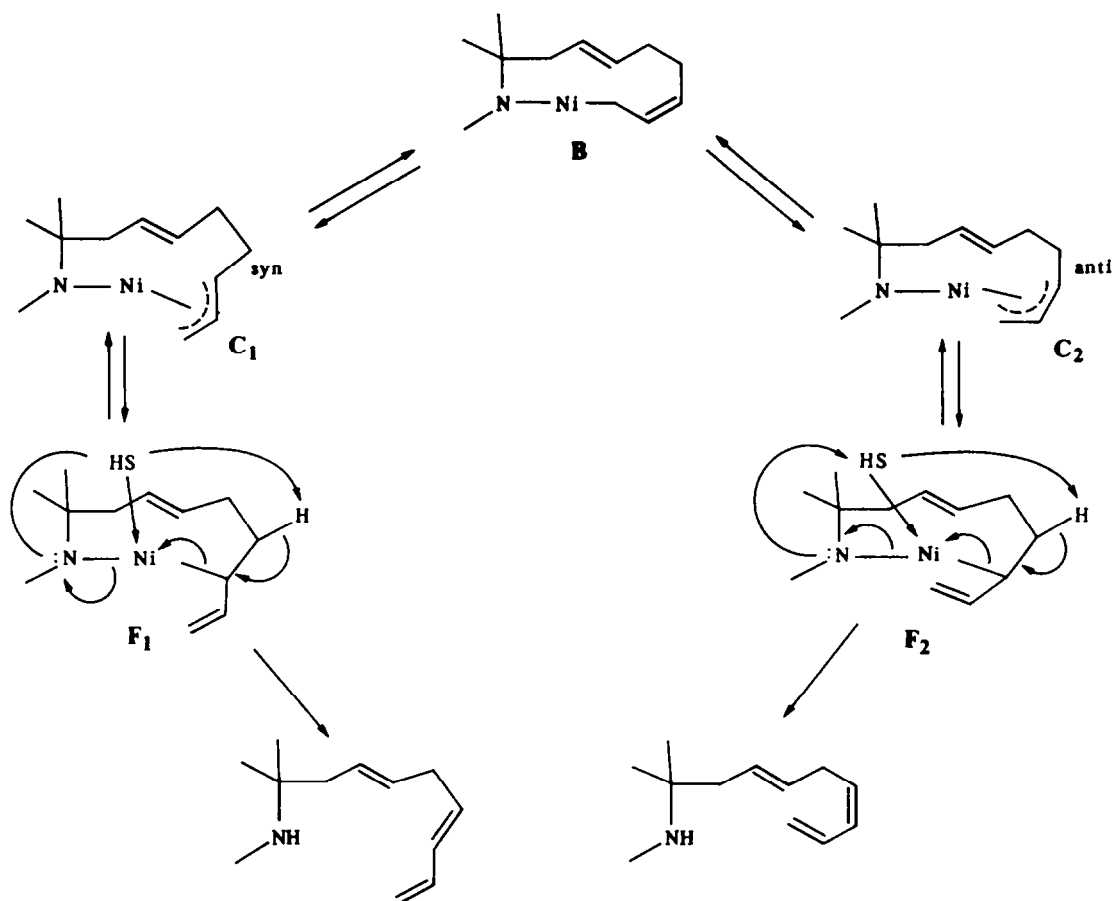


Schéma 5.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 297 en solution dans le tétrachlorure avec des cellules scellées en NaCl (0,1 mm) ou en film liquide entre deux lames de NaCl. Les fréquences d'absorption sont exprimées en  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres de RMN du  $^1\text{H}$  ont été enregistrés sur un appareil Varian EM 360 ou XL 200 et ceux du  $^{13}\text{C}$  sur un appareil Varian CFT 20 ou XL 200 avec des échantillons en solution dans le  $\text{CDCl}_3$ . Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont donnés en ppm par rapport au TMS pris comme réf. int. Les lettres s, d, t, q, m qui suivent la valeur des déplacements chimiques signifient respectivement singulet, doublet, triplet, quadruplet et multiplet. Les constantes de couplage sont indiquées entre parenthèses. Pour les spectres de  $^{13}\text{C}$ , ces mêmes lettres s'appliquent aux spectres 'off resonance'. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil AEI MS50 à 70 eV. Les analyses élémentaires ont été effectuées au Service de Microanalyse du Département de Chimie Organique de la Faculté des Sciences et Techniques de Marseille et sont indiquées pour tous les produits présentant une stabilité suffisante à l'état pur.

## Préparation des azines 1-9

**Acétaldazine 1.** A une solution d'acétaldéhyde (0,5 m) dans de l'éther refroidi à  $-25^\circ$ , 0,25 M d'hydrate d'hydrazine sont rajoutées goutte-à-goutte. L'addition terminée, la température est ramenée à  $25^\circ$  et 25 g de potasse sont ajoutés au milieu réactionnel. Après 3 hr la phase étherée est décantée, séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et évaporée. L'acétaldazine est distillée. Eb:  $95-97^\circ$ . Rdt: 50%.  $^6\text{IR}_{\text{max}}^{\text{film}} \text{cm}^{-1}$ : 1660. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  2,05, d ( $J = 5,5$  Hz), 6H, 7,89, q ( $J = 5,5$  Hz), 2H.

**Acétazine (2).** Elle a été préparée par la méthode décrite par Day et Whiting.<sup>16</sup> Eb:  $127-130^\circ$ . Rdt: 70%.  $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{film}} \text{cm}^{-1}$ : 1660. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,84, s, 6H; 2,0, s, 6H.

**Cyclohexanone azine (3).** A 0,1 M de cyclohexanone refroidie à  $-5^\circ$ , 0,05 M d'hydrate d'hydrazine sont ajoutées goutte-à-goutte. Le milieu réactionnel est ensuite refroidi à  $-20^\circ$ . La cyclohexanone azine 3 précipite. Après filtration 3 est recristallisé dans l'hexane. F:  $34^\circ$  (litt.<sup>17</sup>  $35^\circ$ ). Rdt: 95%.  $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{CCl}_4} \text{cm}^{-1}$ : 1645. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,66, m, 6H; 2,37, m, 4H.

**Benzaldazine (4).** Elle a été préparée selon la méthode décrite par Hatt.<sup>18</sup> F:  $94^\circ$  (litt.<sup>18</sup>  $93^\circ$ ). Rdt: 91%.  $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{CCl}_4} \text{cm}^{-1}$ : 1632. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  7,47, m, 3H; 7,88, m, 2H; 8,67, s, 2H.

**Acétophénone azine (5).** A une solution de 0,2 M d'acétophénone dans 100 ml d'EtOH, on ajoute lentement 0,1 M d'hydrate d'hydrazine. Le milieu réactionnel est ensuite porté au reflux 12 hr. Lors du refroidissement l'acétophénone azine 5 précipite. Elle est purifiée par recristallisation dans l'EtOH. F:  $124^\circ$  (litt.<sup>19</sup>  $121^\circ$ ). Rdt: 71%.  $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{CCl}_4} \text{cm}^{-1}$ : 1612. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  2,32, s, 3H; 7,40, m, 3H; 7,90, m, 2H.

**tert-Butyl méthyl cétone azine (6).** Elle a été préparée par la méthode décrite par Baird et Wilson.<sup>20</sup> Eb (15 mm):  $101-102^\circ$  (litt.<sup>20</sup> Eb 17 mm:  $103^\circ$ ). Rdt: 50%.  $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{film}} \text{cm}^{-1}$ : 1630. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,19, s, 9H; 1,69, s, 3H.

**Azine 7.** Elle a été préparée à partir de la diméthyl-2,4-pentanone-3 en utilisant le protocole expérimental utilisé pour l'azine 2. Rdt: 88%.  $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{film}} \text{cm}^{-1}$ : 1630. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,05, d ( $J = 7$  Hz), 3H; 1,15, d ( $J = 7$  Hz), 3H; 2,6, m, 1H; 3,15, m, 1H.

**Azine 8.** A 0,35 M de crotonaldéhyde refroidie à  $-20^\circ$ , 0,2 M d'hydrate d'hydrazine sont ajoutées lentement. Le mélange réactionnel se prend en masse. Après retour à température ambiante on extrait successivement par l'hexane et par l'Et<sub>2</sub>O, puis le résidu dissous dans l'H<sub>2</sub>O est réextrait par l'éther. Les

phases organiques séchées sur  $\text{MgSO}_4$  sont filtrées puis réduites et abandonnées une nuit à 0°. L'azine **8** cristallise du milieu réactionnel et est recueillie par filtration. Elle est purifiée par recristallisation dans l'hexane puis sublimation. F: 102–103° (lit.<sup>21</sup> 101–102°). Rdt: 20%. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1659, 1651 et 978. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,93, m, 3H; 6,34, m, 2H; 8,10, m, 1H.

**Azine 9.** A une solution diluée de 0,05 M de sulfate d'hydrazine et de 0,05 M de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  agitée vigoureusement, 0,12 M de cinnaldéhyde en solution dans l'alcool sont ajoutées lentement. Le milieu réactionnel est conservé 2 jours à 0°. Le précipité est recristallisé dans l'EtOH. F: 165–166° (lit.<sup>22</sup> 164°). Rdt: 50%. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1632, 1600 et 1583. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  7,08, m, 2H; 7,24, m, 5H; 8,37, m, 1H.

#### Méthode générale de synthèse des composés 10–20

Toutes les opérations sont effectuées sous atmosphère d'Ar U. Le toluène est distillé sur  $\text{LiAlH}_4$  et stocké sur tamis moléculaires. Dans un tube de Schlenk sont placés, sous courant d'Ar 1 mmol d'acétylacétate de nickel, 1 mmol de triphénylphosphine et 4 ml de toluène. A cette solution refroidie à 0°, 2 mmol de diéthyléthoxyaluminium sont ajoutées à la seringue. La température est ramenée à 25° en 30 min. La réduction du nickel(II) en nickel(0) se traduit par un changement de coloration du vert au rouge foncé. Un mélange d'azine (40 mmol) et de butadiène (60–80 mmol) dans 20 ml de toluène est alors ajouté. En fin de réaction le solvant est chassé à l'évaporateur rotatif et le produit brut de la réaction est allongé de pentane et filtré sur une courte colonne de silice ce qui permet d'éliminer les sels de nickel. Le filtrat réduit est alors chromatographié sur silice.

**Diméthyl - 3,12 - diaza - 1,2 - cyclododécatriène - 1,5,9 (10).** Rdt: 93%. Elution pentane-Et<sub>2</sub>O, 98:2. L'isomère *trans* (ee) **10a** est élué en premier, puis l'isomère *cis* (ea) **10b**.

**Isomère *trans* 10a.** IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1677, 1375 et 960. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,17, d (J = 6,5 Hz), 6H; 1,70–2,80, m, 8H; 3,88, m (J = 11,2 et 2,5 Hz), 2H; 4,99, m, 4H. RMN  $^{13}\text{C}$ : 17,01 (q), 31,79 (t), 37,3 (t), 70,9 (d), 127,6 (d), 132,5 (d).

**10b.** IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1676, 1372 et 960. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,27, d (J = 6 Hz), 6H; 1,56–2,00, m, 2H; 2,00–2,43, m, 4H; 2,43–2,82, m, 2H; 3,32, m (J = 6,5; 6,5 et 4 Hz), 2H; 4,94–5,12, m, 4H. RMN  $^{13}\text{C}$ : 19,15 (q), 31,7 (t), 38,4 (t), 73,0 (d), 129,4 (d), 131,8 (d).

**10a et 10b.** Analyse ( $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2$ ) calc (%): C: 75,0, H: 10,41; exp (%): C: 75,09, H: 10,40. SM:  $m/z$  192 [ $\text{M}-\text{N}_2$ ]<sup>+</sup> (3%), 177 (11%), 82 (41%), 67 (100%), 54 (11,5%).

**Tétraméthyl - 3,3,12,12 - diaza - 1,2 - cyclododécatriène (11).** Elution: pentane-Et<sub>2</sub>O, 95:5. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1675, 1380, 1365 et 970. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,12, s, 12H; 2,0, m, 4H; 2,38–2,50, m, 4H; 4,88–5,08, m, 4H. RMN  $^{13}\text{C}$ : 24,7 (q), 31,6 (t), 43,2 (t), 69,1 (s), 127,2 (d), 132,8 (d). Analyse ( $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2$ ) calc (%): C: 76,36, H: 10,9, N: 12,72; exp (%): C: 76,9, H: 10,7, N: 12,55. SM:  $m/z$  = 192 [ $\text{M}-\text{N}_2$ ]<sup>+</sup> (2%), 96 (25%), 81 (100%), 65 (21%), 55 (25%).

**Di(spirocyclohexyl - 3,3',12,12') diaza - 1,2 - cyclododécatriène - 1,5,9 (12).** Elution: pentane-Et<sub>2</sub>O, 98:2. F: 60°. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1677 et 968. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,10–1,6, m, 20H; 1,8–2,1, m, 4H; 2,38–2,50, m, 4H; 4,86–5,05, m, 4H. RMN  $^{13}\text{C}$ : 22,3 (t), 26,2 (t), 31,6 (t), 33,9 (t), 41,7 (t), 71,2 (s), 126,8 (d), 132,4 (d). Analyse ( $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2$ ) calc (%): C: 80,00, H: 10,66, N: 9,33; exp (%): C: 80,03, H: 10,65, N: 9,31. SM:  $m/z$  272 [ $\text{M}-\text{N}_2$ ]<sup>+</sup> (2%), 136 (100%), 121 (25%), 107 (38%), 83 (84%), 82 (88%), 67 (92%), 55 (28%).

**Diphényl - 3,12 - diaza - 1,2 - cyclododécatriène - 1,5,9 (13).** Elution: pentane-Et<sub>2</sub>O, 98:2. F: 150–151°. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1605, 978 et 698. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,95–2,36, m, 4H; 2,5–2,75, m, 2H; 2,96–3,36, m, 2H; 4,44, dd (J = 11 et 2 Hz), 2H; 5,08–5,26, m, 4H; 7,16–7,38, m, 10H. RMN  $^{13}\text{C}$ : 32,0 (t), 38,8 (t), 82,1 (d), 127,4 (d), 128,6 (d), 129,4 (d), 132,6 (d), 140,5 (s). Analyse ( $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2$ ) calc (%): C: 83,50, H: 7,64, N: 8,85; exp (%): C: 83,63, H: 7,92, N: 8,34. SM:  $m/z$  288 [ $\text{M}-\text{N}_2$ ]<sup>+</sup> (2%), 143 (50%), 129 (100%), 115 (20%), 91 (45%), 65 (10%).

**Diméthyl - 3,12 - diphényl - 3,12 - diaza - 1,2 - cyclododécatriène - 1,5,9 (14).** Elution: pentane-dichlorométhane, 2:1. F: 142°. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1602, 980 et 702. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,45, s, 6H; 1,8–3,3, m, 8H; 4,86–5,6, m, 4H;

7,12–7,49, m, 10H. Analyse ( $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2$ ) calc (%): C: 83,72, H: 8,13, N: 8,13; exp (%): C: 83,8, H: 8,1, N: 7,9.

**Di(propényl - 1) - 3,12 - diaza - 1,2 - cyclododécatriène - 1,5,9 (17).** Elution: pentane-dichlorométhane-Et<sub>2</sub>O, 85:10:5. F: 36–37°. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1668 et 965. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,69, s, 3H; 1,74, s, 3H; 1,90–2,9, m, 8H; 3,70–3,94, m, 1H (isomère ee); 4,18–4,40, m (J = 6,5 et 4 Hz), 1H (isomère ea); 4,92–5,16, m, 4H; 5,4–5,86, m, 4H. RMN  $^{13}\text{C}$ : isomère **17ea** 18,03 (q), 31,9 (t), 37,5 (t), 78,5 (d), 127,1 (d), 129,3 (d), 130,25 (d), 131,9 (d); isomère **17ee** 18,03 (q), 31,9 (t), 37,1 (t), 80,1 (d), 126,5 (d), 127,8 (d), 130,25 (d), 132,4 (d). Analyse ( $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2$ ) calc (%): C: 78,63, H: 9,89, N: 11,46; exp (%): C: 78,84, H: 9,53, N: 10,86. SM:  $m/z$  216 [ $\text{M}-\text{N}_2$ ]<sup>+</sup> (4%), 147 (12%), 107 (36%), 93 (38%), 79 (100%), 66 (12%), 41 (16%).

**Di(phényl - 2 - éthényl) - 3,12 - diaza - 1,2 - cyclododécatriène - 1,5,9 (18).** Elution: pentane-dichlorométhane-Et<sub>2</sub>O, 60:10:30. F: 124–125°. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1602, 990 et 964. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,7–3,12, m, 8H; 3,97–4,19, m (J = 10,8; 6,4 et 2,6 Hz), 2H; 5,0–5,2, m, 4H; 6,48, m, 4H; 7,16–7,42, m, 10H. RMN  $^{13}\text{C}$ : 31,9 (t), 37,6 (t), 80,6 (d), 126,5 (d), 127,6 (d), 128,2 (d), 128,5 (d), 128,8 (d), 131,7 (d), 132,5 (d), 136,8 (s). Analyse ( $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2$ ) calc (%): C: 84,7, H: 7,65, N: 7,6; exp (%): C: 84,3, H: 7,71, N: 7,62. SM:  $m/z$  340 [ $\text{M}-\text{N}_2$ ]<sup>+</sup> (30%), 169 (100%), 129 (32%), 115 (29%), 104 (16%), 79 (38%), 43 (57%).

**Phényl - 12(phényl - 2 - éthényl) - 3 - diaza - 1,2 - cyclotétradécatriène - 1,5,9,13 (19).** Elution: pentane-dichlorométhane, 90:10. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1665, 970 et 908. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  2,00–2,78, m, 9H; 3,52–3,76, m, 1H; 5,30–6,40, m, 6H; 7,16, m, 10H. RMN  $^{13}\text{C}$ : 31,8 (t), 34,9 (t), 35,0 (t), 54,9 (d), 55,0 (d), 125,9; 126,0; 127,5; 128,0; 128,1; 128,3; 128,4; 128,7; 129,8; 130,5; 130,8; 134,8; 137,7 (s); 142 (s). Analyse ( $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2$ ) calc (%): C: 84,7, H: 7,65, N: 7,6; exp (%): C: 84,4, H: 7,68, N: 7,5. SM:  $m/z$  340 [ $\text{M}-\text{N}_2$ ]<sup>+</sup> (2%), 169 (100%), 154 (9%), 141 (10%), 129 (15%), 115 (21%), 91 (60%), 77 (10%).

**Tétraméthyl - 3,4,7,12 - tétra - aza - 1,2,5,6 - cyclotétradécatriène - 1,5,9 (20).** Elution:  $\text{CCl}_4$ -Et<sub>2</sub>O, 50:50 dans l'ordre l'isomère majeur puis l'isomère mineur (*vide infra*). Isomère majeur: IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1640, 1376 et 965. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,29, d (J = 6,5 Hz), 3H; 1,36, d (J = 6,5 Hz), 3H; 1,39, d (J = 6,5 Hz), 3H; 1,43, d (J = 6,5 Hz), 3H; 2,0–2,7, m, 4H; 3,08–3,60, m (largeur  $\frac{1}{2}$  = 46 Hz, 15 raies 11 et 3,6 Hz), 2H; 4,12–4,52, m (J = 6,5 et 2,4 Hz), 2H; 4,8–5,0, m, 2H. RMN  $^{13}\text{C}$ : 10,07 (q), 17,1 (q), 18,7 (q), 19,07 (q), 38,41 (t), 72,5 (d), 72,6 (d), 73,9 (d), 129,9 (d), 130,3 (d). Isomère mineur: IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1640, 1378 et 968. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,2, d (J = 6,5 Hz), 6H; 1,45, d (J = 6,5 Hz), 6H; 2,3–2,6, m, 4H; 3,68–4,0, m (largeur  $\frac{1}{2}$  = 30 Hz, 6,5, 6,5 et 4 Hz), 2H; 4,06–4,34, qd (J = 6,5 et 2,4 Hz), 2H; 4,88–5,06, m, 2H. RMN  $^{13}\text{C}$ : 13,8 (q), 17,0 (q), 37,2 (t), 70,65 (d), 73,8 (d), 129,0 (d).

#### Synthèse des hydrazones à chaîne octatriénylée **21** et **22**

Les conditions expérimentales sont identiques à celles décrites pour les cyclo-oligomères **10** à **20** à ceci près que deux équivalents de MeOH par rapport au nickel sont additionnés au milieu réactionnel après réduction du nickel et avant addition de l'azine et du butadiène. Le procédé de purification est identique mais comme signalé dans le texte, ces hydrazones fonce et polymérissent très rapidement dès qu'elles ne sont plus en solution diluée. De ce fait il n'a pas été possible d'en obtenir des analyses centésimales. Elles ont cependant pu être identifiées sans ambiguïté grâce à leurs données spectroscopiques et en particulier par la RMN du  $^{13}\text{C}$  qui montre la présence des deux isomères *Z* et *E* au niveau du motif diénique terminal.

**Triméthyl - 2,5,5 - diaza - 3,4 - tridecaténaire - 2,8,10,12 (21).** IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1650, 1600, 1000, 990, 960 et 900. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,17, s, 6H; 1,68, s, 3H; 1,93, s, 3H; 2,18, m, 3H; 2,8, m, 2H; 4,8–6,5, massif 7H. RMN  $^{13}\text{C}$ : 15,3 (q), 25,5 (q), 26,5 (q), 31,2 (t), 35,8 (t), 44,0 (t), 55,2 (s), 115,6 (t), 117,7 (t), 127,4 (d), 127,8 (d), 130,2 (d), 130,5 (d), 131,6 (d), 131,7 (d), 131,9 (d), 132,5 (d), 133,5 (d), 137,5 (d), 144,5 (s). SM:  $m/z$  220 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> (1%), 205 (11%), 113 (100%), 98 (60%).

**Hydrazone 22.** IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1650, 1600, 1000, 970 et 900. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,0–2,4, massif, 23H; 2,7, m, 2H; 4,5–6,70, massif,

7H. RMN  $^{13}\text{C}$ : 22,0 (t), 24,8 (t), 25,8 (t), 26,2 (t), 26,4 (t), 27,3 (t), 31,2 (t), 34,65 (t), 35,75 (t), 35,9 (t), 41,3 (t), 56,5 (s), 115 (t), 117,6 (t), 127,1 (d), 127,5 (d), 130,2 (d), 130,5 (d), 131,4 (d), 132,15 (d), 132,5 (d), 133,6 (d), 137,5 (d), 149,3 (s). SM:  $m/z$  300  $[\text{M}]^+$  (1,2%), 193 (100%), 98 (60%), 96 (27,4%).

#### Synthèse des hydrazones 23 et 24

Les hydrazones 23 et 24 ont été préparées par addition lente de 0,12 mol de diméthyl-hydrazine à une solution de  $\text{Me}_2\text{CO}$  (0,1 M) dans de l'éther refroidi à  $-10^\circ$ . Après addition, la phase étherée est stockée sur KOH pendant 2 hr, filtrée et réduite. Les diméthylhydrazones sont purifiées par distillation.

**Hydrazone 23.** Eb (12 mm):  $78^\circ$ . Rdt: 79%. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1632, 1020, 990 et 960. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,6, s élargi, 6H; 2,4, s élargi, 10H. SM:  $m/z$  248  $[\text{M}]^+$  (1,5%), 149 (40%), 63 (100%).

**Hydrazone 24.** Eb (12 mm):  $68-70^\circ$ . Rdt: 60%. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1660, 1020 et 970. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,7, m, 4H; 2,32, s, 10H. SM:  $m/z$  234  $[\text{M}]^+$  (1%), 175 (1,4%), 135 (37%), 49 (100%).

#### Co-oligomérisation des hydrazones avec le butadiène

Le protocole expérimental utilisé pour la synthèse des composés 21 et 22 est employé pour la préparation des composés 25 à 26. Il faut noter que lorsque ces réactions sont réalisées en l'absence de MeOH les hydrazones de départ 23, et 24 sont retrouvées inchangées.

**Hydrazine 25.** Elution: pentane- $\text{Et}_2\text{O}$ , 90:10. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3080, 3020, 1650, 1600, 1000, 970 et 900. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,45, s élargi, 10H; 2,2, m, 3H; 2,45, s, 6H; 2,85, m, 2H; 4,75-6,8, massif, 7H. RMN  $^{13}\text{C}$ : 22,4 (t), 26,2 (t), 31,2 (t), 34,8 (t), 35,9 (t), 39,7 (t), 51,15 (q), 57,7 (s), 115,3 (t), 117,5 (t), 127,7 (d), 128,4 (d), 128,9 (d), 130,0 (d), 130,5 (d), 131,9 (d), 132,5 (d), 133,7 (d), 134,6 (d), 137,5 (d). Analyse ( $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2$ ) calc (%): C: 77,41, H: 11,29, N: 11,29; exp (%): C: 77,48, H: 10,96, N: 10,91.

**Hydrazine 26.** Elution: pentane- $\text{Et}_2\text{O}$ , 90:10. Eb (0,05 mm):  $170^\circ$ . IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3020, 1640, 990 et 960. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,37, s élargi, 8H; 2, m, 2H; 2,5, s, 6H; 2,8, m, 1H. Analyse ( $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2$ ) calc (%): C: 76,92, H: 11,11; exp (%): C: 77,11, H: 11,04.

#### Synthèse des imines conjuguées 27-32

**Préparation des imines 27-29.** L'aldéhyde (0,1 M) est ajouté lentement à une solution dans l' $\text{Et}_2\text{O}$  de 0,12 M d'amine primaire, refroidie à  $0^\circ$  et contenant 40 g de tamis moléculaires. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 12 hr puis filtré. L' $\text{Et}_2\text{O}$  est chassé et l'imine conjuguée immédiatement distillée. Ces imines conjuguées doivent être stockées sous Ar, à l'abri de la lumière et au réfrigérateur.

**N-Propylbutène-2-imine-1 (27).** Eb (90 mm):  $95^\circ$  (lit.  $^{23}$  Eb:  $137-138^\circ$ ). Rdt: 62%. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1658, 1630 et 1180. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  0,93, t ( $J = 7$  Hz), 3H; 1,65, sext., 2H; 1,89, d ( $J = 6$  Hz), 3H; 3,40, t ( $J = 7$  Hz), 2H; 6,2, m, 7H; 7,8, m, 1H. RMN  $^{13}\text{C}$ : 11,9 (q), 18,3 (q), 24,1 (t), 63,2 (t), 132,5 (d), 139,5 (d), 162,3 (d).

**N-Isopropylbutène-2-imine-1 (28).** Eb (49 mm):  $56^\circ$  (lit.  $^{23}$  Eb:  $128^\circ$ ). Rdt: 60%. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1660, 1628 et 1162. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,19, d ( $J = 6$  Hz), 6H; 1,88, d ( $J = 5$  Hz), 3H; 3,31, sept. ( $J = 6$  Hz), 1H; 6,2, m, 2H; 7,84, m, 1H. RMN  $^{13}\text{C}$ : 18,1 (q), 24,2 (q), 61,0 (d), 132,7 (d), 139,1 (d), 159,7 (d).

**N-Cyclohexylbutène-2-imine-1 (29).** Eb (5 mm):  $80^\circ$ . Rdt: 78%. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1656, 1624 et 1172. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,08-1,75, m, 10H; 1,86, d ( $J = 6$  Hz), 3H; 2,95, m, 1H; 6,20, m, 2H; 7,84, m, 1H. RMN  $^{13}\text{C}$ : 18,2 (q), 24,9 (t), 25,8 (t), 34,6 (t), 68,4 (d), 132,9 (d), 139,1 (d), 160,0 (d).

**Préparation des imines 30 et 31.** Le cinnamaldéhyde (0,05 M) est ajouté lentement à une solution de 0,06 M d'amine dans 100 ml d' $\text{Et}_2\text{O}$  refroidi à  $5^\circ$ . Après 24 hr le solvant est éliminé et l'imine distillée.

**N-Isopropylphényl-3-propène-2-imine-1 (30).** Eb (0,05 mm):  $68^\circ$ . Rdt: 95%. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1635, 1620, 1145 et 975. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,12, d ( $J = 6,5$  Hz), 6H; 3,23, sept. ( $J = 6,5$  Hz), 1H; 7,2-7,5, m, 5H; 7,98, m, 2H; 8,10, m, 1H. RMN  $^{13}\text{C}$ : 24,1 (q), 60,9 (d), 126,6 (d), 128,0 (d), 128,1 (d), 135,3 (s), 140,2 (d), 158,8 (d).

**N-Benzylphényl-3-propène-2-imine-1 (31).** Purifiée par distillation moléculaire à  $90^\circ$  sous 10 mm Hg. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$   $\text{cm}^{-1}$ :

1640 et 970. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  4,69, s, 2H; 6,96, m, 2H; 7,21-7,52, m, 10H; 8,00-8,14, m, 1H.

**Imine 32.** A 25 g de *N*-isopropylpropanimine préparée par la méthode de Norton et al. $^{24}$  sont ajoutées quelques gouttes d'HCl concentré. La température est portée à  $100^\circ$  pendant 4 hr jusqu'à ce que le dégagement de *N*-isopropylamine ait cessé. L'imine est alors distillée. Eb (24 mm):  $58^\circ$ . Rdt: 46%. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1660 et 1640. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,0-1,2, m, 6H; 1,6-2,2, m, 9H; 3,5-3,9, sept. ( $J = 6,5$  Hz), 1H; 5,6-5,8, m, 1H. RMN  $^{13}\text{C}$ . Le spectre est relativement complexe du fait de la présence des deux isomères syn et anti de l'imine 32 (signaux à  $\delta$  164,1 et 162,3 correspondant à des carbones quaternaires) ainsi qu'à la présence de diène amine 40 mise en évidence par un signal résonant à  $\delta$  113,2 correspondant à un carbone secondaire. 164,1 (s); 162,3 (s); 139,6; 135,9; 128,1; 123,0; 113,25 (t); 51,8 (q); 50,9 (d); 27,6 (q); 26,8 (q); 25,0 (q); 23,8 (q); 23,6 (q); 20,0 (q); 19,6 (q); 18,0 (q).

#### Amines à chaîne octatriénylée 33-38

La procédure expérimentale de cycloco-oligomérisation des azines avec le butadiène en milieu aprotique a été utilisée pour préparer les amines 33-38.

**N-Propylamino-9-dodécatétraène-1,3,6,10 (33).** Elution pentane- $\text{Et}_2\text{O}$ , 80:20. Rdt: 97%. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1652, 1605, 1125, 1002, 967 et 900. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  0,89, t ( $J = 7$  Hz), 3H; 1,23, m, 1H; 1,47, sext. ( $J = 7$  Hz), 2H; 1,69, d ( $J = 6$  Hz), 3H; 2,25, m, 2H; 2,49, q, 2H; 2,69-3,08, m, 3H; 4,88-5,3, m, 2H; 5,3-6,80, m, 7H. RMN  $^{13}\text{C}$ : l'imine 33 est présentée sous les formes *S* et *E* (Fig. 8) 11,8 (q), 17,7 (q), 23,3 (t), 39,5 (t), 49,5 (t), 60,5 (d); isomère *E* 35,4 (t), 115,2 (t), 126,3 (d), 130,0 (d), 130,6 (d), 131,5 (d), 133,1 (d), 134,3 (d), 137,1 (d); isomère *Z* 30,95 (t), 117,3 (t), 126,3 (d), 127,8 (d), 128,3 (d), 129,8 (d), 130,5 (d), 132,0 (d), 134,3 (d). Analyse ( $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}$ ) calc (%): C: 82,19, H: 11,41, N: 6,39; exp (%): C: 82,00, H: 11,39, N: 6,27. SM:  $m/z$  219  $[\text{M}]^+$  (1%), 112 (100%), 70 (50%), 43 (16%).

**N-Isopropylamino-9-dodécatétraène-1,3,6,10 (34).** Elution: pentane- $\text{Et}_2\text{O}$ , 80:20. Rdt: 75%. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1645, 1605, 1125, 1005, 970 et 915. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,03, t ( $J = 6$  Hz), 6H; 1,69, d ( $J = 6$  Hz), 3H; 2,0-2,24, m, 4H; 2,70-3,12, m, 3H; 4,84-5,32, m, 2H; 5,32-6,74, m, 7H. RMN  $^{13}\text{C}$ : 17,7 (q), 22,5 (q), 24,2 (q), 39,8 (t), 45,4 (t), 57,7 (d); isomère *E* 35,6 (t), 115,1 (t), 125,7 (d), 130,0 (d), 130,6 (d), 131,6 (d), 133,15 (d), 134,8 (d), 137,2 (d); isomère *Z* 31,0 (t), 117,3 (t), 125,7 (d), 127,9 (d), 128,4 (d), 129,8 (d), 130,4 (d), 134,8 (d). Analyse ( $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}$ ) calc (%): C: 82,19, H: 11,41, N: 6,39; exp (%): C: 82,02, H: 11,39, N: 6,29. SM:  $m/z$  219  $[\text{M}]^+$  (1%), 112 (100%), 70 (70%), 43 (8%), 41 (13%).

**N-Cyclohexylamino-9-dodécatétraène-1,3,6,10 (35).** Elution: pentane- $\text{Et}_2\text{O}$ , 70:30. Rdt: 98%. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1652, 1605, 1005, 940 et 908. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,18-2, m, 10H; 1,68, d ( $J = 6$  Hz), 3H; 2,12, m, 3H; 2,32, m, 1H; 2,62-2,90, m, 2H; 3,02-3,26, m, 1H; 4,86-5,29, m, 2H; 5,3-6,72, m, 7H. RMN  $^{13}\text{C}$ : 17,75 (q), 25,0 (t), 25,3 (t), 26,4 (t), 33,3 (t), 34,9 (t), 39,9 (t), 53,4 (d), 57,1 (d); isomère *E* 35,6 (t), 115,1 (t), 125,7 (d), 128,6 (d), 130,5 (d), 131,6 (d), 133,3 (d), 135,0 (d), 137,2 (d); isomère *Z* 33,2 (t), 117,3 (t), 125,7 (d), 127,8 (d), 127,9 (d), 129,7 (d), 130,1 (d), 132,1 (d), 135,1 (d). Analyse ( $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}$ ) calc (%): C: 83,39, H: 11,19, N: 5,40; exp (%): C: 83,35, H: 11,02, N: 5,14. SM:  $m/z$  259  $[\text{M}]^+$  (1,3%), 152 (100%), 136 (17%), 70 (76%), 55 (11%), 41 (100%).

**N-Isopropylamino-9-phényl-11-undécatétraène-1,3,6,10 (36).** Elution: pentane- $\text{EtOH}$ , 95:5. Rdt: 80%. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1655, 1645, 1605, 1120, 1005, 970 et 905. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,04, d ( $J = 6$  Hz), 3H; 1,08, d ( $J = 6$  Hz), 3H; 1,90-2,12, m, 3H; 2,16-2,34, m, 2H; 3,32, m, 1H; 4,86-5,16, m, 2H; 5,2-5,86, m, 5H; 6,02, dd ( $J = 16$  et 8 Hz), 1H; 6,46, d ( $J = 16$  Hz), 1H; 7,28, m, 5H. RMN  $^{13}\text{C}$ : 22,3 (q), 24,6 (q), 33,6 (t), 45,6 (d), 58,0 (d), 126,2 (d), 128,5 (d), 131,05 (d), 133,5 (d), 137 (s); isomère *E*: 35,5 (t), 115,3 (t), 129,8 (d), 130,4 (d), 131,5 (d), 133,0 (d), 137,1 (d); isomère *Z*: 30,9 (t), 117,4 (t), 127,2 (d), 127,8 (d), 129,8 (d), 130,9 (d), 132,0 (d). Analyse ( $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}$ ) calc (%): C: 85,40, H: 9,608, N: 4,98; exp (%): C: 85,61, H: 9,59, N: 4,8. SM:  $m/z$  281  $[\text{M}]^+$  (4%), 174 (100%), 132 (70%), 115 (49%), 91 (25%), 43 (19%), 41 (19%).

N - benzyl - 9 - phényl - 11 - undécatétraène - 1,3,6,10 (37). Elution: pentane-EtOH, 90:10. Rdt: 75%. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1655, 1645, 1605, 1120, 1005, 970 et 915. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,96-2,16, m, 3H; 2,19-2,39, m, 2H; 3,25, m, 1H; 3,71, d (J = 22 Hz), 1H; 3,83, d (J = 12 Hz), 1H; 4,84-5,16, m, 2H; 5,2-5,86, m, 5H; 6,08, dd (J = 16 et 8 Hz), 1H; 6,5, d (J = 16 Hz), 1H; 7,16-7,38, m, 10H. RMN  $^{13}\text{C}$ : 35,5 (t), 39,5 (t), 51,4 (t), 59,8 (d), 115,3 (t), 126,3 (d), 126,8 (d), 127,3 (d), 128,2 (d), 128,4 (d), 130,6 (d), 131,1 (d), 131,6 (d), 132,8 (d), 137,1 (s), 137,2 (s). Analyse ( $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}$ ) calc (%): C: 87,53, H: 8,2; exp (%): C: 87,51, H: 8,28. SM:  $m/z$  329  $[\text{M}]^+$  (42%), 222 (57%), 91 (100%).

N - Isopropylamino - 9 - diméthyl - 9,11 - dodécatétraène - 1,3,6,10 (38). Elution: pentane-MeOH, 90:10. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1655, 1640, 1120, 1005 et 975. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,06, d (J = 6,5 Hz), 3H; 1,08, d (J = 6,5 Hz), 3H; 1,26, s, 3H; 1,82, s, 3H; 1,7-2,36, m, 4H; 2,90, m, 2H; 4,68-6,50, m, 8H. SM:  $m/z$  232  $[\text{M} - 15]^+$  (5%), 173 (3%), 140 (100%), 98 (36%), 79 (11%), 42 (15%), 41 (15%).

N - Isopropylamino - 9 - méthyl - 6 - nonatriène - 1,3,6 (39). Elution:  $\text{C}_6\text{H}_6\text{-Me}_2\text{CO}$ , 10:90. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1685, 1645, 1620, 1170, 1005, 975 et 908. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,06, s, 3H; 1,06, d (J = 6 Hz), 6H; 1,74, d (J = 7 Hz), 3H; 2,1, m, 3H; 2,84-3,02, m, 2H; 4,84-6,50, m, 6H. SM:  $m/z$  193  $[\text{M}]^+$  (4%), 136 (2,5%), 100 (100%), 84 (5%), 58 (56%).

N-Isopropyl furfuraldimine (41). Une solution d'isopropylamine (0,3 M) dans l' $\text{Et}_2\text{O}$  est ajoutée goutte-à-goutte à 0,25 M de furfuraldéhyde dissous dans 100 ml d' $\text{Et}_2\text{O}$  et refroidi à  $-20^\circ$ . L'addition terminée le milieu réactionnel est ramené à  $20^\circ$  et stocké 12 hr sur 50 g de KOH. Après filtration et évaporation, l'imine est distillée. Eb (8 mm):  $68-70^\circ$ . Rdt: 50%. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1640, 1015, 950, 915 et 740. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1,23, d (J = 6 Hz), 6H; 3,41, sept., 1H; 6,0-7,3, m, 3H; 8,0, s, 1H.

Imine 42. Elle est préparée soit par la méthode décrite précédemment pour les imines conjuguées 29-34 soit par la méthode de Dzhe-milev *et al.*<sup>12</sup> La RMN du  $^{13}\text{C}$  montre que 42 est un mélange des deux isomères Z et E. Elution: pentane- $\text{Et}_2\text{O}$ , 90:10. IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3110, 3080, 3020, 1600, 1000, 965, 900, 800 et 730. RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1, d (J = 6 Hz), 6H; 1,7, s, 1H; 2,27-3,0, m, 5H; 3,78, t (J = 6 Hz), 1H; 4,7-6,7, m, 9H; 7,22, s élargi, 1H. RMN  $^{13}\text{C}$ : 22,25 (q), 23,9 (q), 30,8 (t), 35,4 (t), 38,6 (t), 45,8 (d), 53,7 (d), 106,0 (d), 109,8 (d), 115,1 (t), 117,2 (t), 127,2 (d), 127,8 (d), 129,7 (d), 130,5 (d), 130,7 (d), 131,5 (d), 132,0 (d), 132,8 (d), 137,1 (d), 141,1 (d), 157,1 (s). Analyse ( $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{NO}$ ) calc (%): C: 78,36, H: 9,38, N: 5,71; exp (%): C: 78,59, H: 9,26, N: 5,82.

## REFERENCES

- G. Wilke, *Angew. Chem.* **72**, 581 (1960).
- P. W. Jolly et G. Wilke dans *The Organic Chemistry of Nickel* (Edited by P. M. Maitlis, F. G. A. Stone et R. West), Vol. 2. Academic Press, New York (1975).
- P. Heimbach, P. W. Jolly et G. Wilke, *Adv. Organometal. Chem.* **8**, 29 (1970).
- H. Peter et D. Reinehr, *Helv. Chim. Acta* **61**, 1115 (1978); <sup>b</sup>P. Heimbach, B. Hugelin, E. F. Nabbefeld, D. Reinehr, A. Roloff et E. Troxler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 253 (1977).
- R. Baker, M. S. Nobbs et D. T. Robinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 723 (1976); <sup>b</sup>H. U. Blaser et D. Reinehr, *Helv. Chim. Acta* **60**, 208 (1977).
- P. Heimbach et H. Schenkluhn dans *Topics in Current Chemistry*, Vol. 92. Springer, Berlin (1980).
- D. Reinehr, *Pure Appl. Chem.* **52**, 2417 (1980).
- P. Brun, A. Ténaglia et B. Waegell, *J. Mol. Cat.* **105** (1982).
- E. Wenkert dans *Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy* (Edited by G. C. Levy), Vol. 2, p. 81. Wiley, New York (1976).
- U. M. Dzhe-milev, L. Yu. Gubaidullin et G. A. Tolstikov, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Khim.* 2257 (1978).
- P. Heimbach, A. Roloff et H. Schenkluhn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 252 (1977).
- R. Baker, M. S. Nobbs et P. W. Winton, *J. Organomet. Chem.* **137**, C43 (1977).
- U. Schuchardt et P. Faria Dos Santos Filho, *Abstracts of the IX International Conference on Organometallic Chemistry*. Dijon, France (1979).
- A. C. Day et M. C. Whiting, *Org. Synth.* **50**, 3 (1970).
- A. N. Kost et I. I. Grandberg, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)* **25**, 2064 (1955).
- H. H. Hatt, *Org. Synth. Coll.* **II** 395 (1946).
- H. Staudinger et A. Gaule, *Ber.* **49**, 1897 (1916).
- W. Baird et J. F. Wilson, *J. Chem. Soc.* 2116 (1927).
- E. R. Blout et M. Fields, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 139 (1948).
- T. Curtius et R. Jay, *J. Prakt. Chem.* **3**, 49 (1889).
- R. Thiollais, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 708 (1947).
- D. G. Norton, V. E. Haury, F. C. Davis, L. J. Mitchell et S. A. Ballard, *J. Org. Chem.* **19**, 1054 (1954).