

ÉTUDE DE L'ADDITION DES ORGANOZINCIQUES α -ÉTHYLÉNIQUES AUX AMINES ÉTHYLÉNIQUES, ACÉTYLÉNIQUES ET ALLÉNIQUES

B. MAUZÉ, C. NIVERT et L. MIGINIAC

Laboratoire de Synthèse Organique, Groupe de Recherches de Chimie Organique, Faculté des Sciences. 40. avenue du Recteur Pineau, 86, Poitiers (France)

(Reçu le 22 avril 1972)

SUMMARY

The general features and the field of application of a new reaction, that of addition of α -ethylenic organozinc compounds to unsaturated (ethylenic, acetylenic and allenic) amines, have been studied. It is shown by numerous examples that this reaction constitutes a general method of synthesis for mono- and di-ethylenic amines.

RÉSUMÉ

Les caractères généraux et le domaine d'application d'une nouvelle réaction, la réaction d'addition des organozinciques α -éthyléniques aux amines insaturées (éthyléniques, acétyléniques et alléniques) sont étudiés. Il est montré sur de nombreux exemples que cette réaction constitue une méthode générale de synthèse d'amines mono- et bi-éthyléniques.

INTRODUCTION

Au cours de ces dernières années, l'étude de l'addition d'organométalliques R-M (M=Li, Mg, Zn) aux liaisons carbone-carbone insaturées isolées a été considérablement développée.

C'est ainsi que les organomagnésiens α -éthyléniques et dans certains cas les organolithiens saturés sont susceptibles de s'additionner aux liaisons insaturées, des alcools α -éthyléniques^{6,8,16,19} et β -éthyléniques⁹, des alcools α -acétyléniques et β -acétyléniques^{7,14,15}, des alcools α -alléniques et β -alléniques¹⁵.

Signalons également l'addition, en opérant sous de fortes pressions, de magnésiens allyliques à des carbures mono- et bi-éthyléniques²⁰ ainsi que des cyclisations intramoléculaires d'organomagnésiens, comportant des fonctions éthyléniques, acétyléniques et alléniques^{13,27,28}.

Enfin l'addition des magnésiens allyliques et organolithiens saturés a aussi été récemment étudiée dans quelques cas de structure conjuguée: amines α -éthyléniques (de type cinnamylque) et α -acétyléniques¹² ou alcools comme le pentène-2 yne-4 ol-1²¹.

En ce qui concerne les organozinciques α -éthyléniques, outre les travaux de

I. ACTION DES ORGANOZINCIQUES α -ÉTHYLÉNIQUES SUR LES AMINES ÉTHYLÉNIQUES

$$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ + \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{ZnBr} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \xrightarrow[(2) \text{H}_2\text{O}]{(1) \text{O}_2} \text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOH}-(\text{CH}_2)_2- \\ -\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$$

1. *Addition d'organozinciques α -éthyléniques^{2,3} aux amines $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{-N}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ($n=1, 2, 3, 4, 5$)*

À cet effet les amines suivantes ont été préparées : (I) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, (II) $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, (III) $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, (IV) $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, (V) $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{ZnBr} \\ + \\ \text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \rightarrow \begin{cases} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_n-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{cases}$$
$$\begin{array}{l} \text{R-CH=CH-CH}_2\text{-ZnBr} \\ + \\ \text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \rightarrow \begin{cases} \text{CH}_2=\text{CH-CH(R)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_n\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{(linéaire)} \\ \text{CH}_2=\text{CH-CH(R)-CH(CH}_3\text{)-(CH}_2)_n\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{(ramifié).} \end{cases}$$

J. Organometal. Chem., 44 (1972)

TABLEAU 1

	Chauf. 65°C (h)	Rdt. (%)	Linéaire (%)	Ramifié (%)
$CH_2=CH-CH_2-ZnBr$				
(I)	46	3	60	40
	8	55	100	
(II)	23	65	100	
(III)	46	10	55	45
(IV)	92	4		100
(V)	92	5		100
$C_2H_5-CH=CH-CH_2-ZnBr$				
(I)	46	3		100
(II)	23	70	100	
(III)	46	35	55	45

Par contre, la réaction est très difficile pour $n = 1$, $n = 4$ et $n = 5$ et l'on récupère presque intégralement l'amine de départ. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.

Utilisation d'organométalliques α -éthyléniques autres que les organozinciques. Nous avons fait agir les organométalliques $CH_2=CH-CH_2-M$ ($M = Mg, Li, Cd$) sur l'amine (II).

Le bromure d'allyl-magnésium (préparé selon réf. 4), ne conduit pratiquement pas, dans les conditions de nos expériences, au produit d'addition attendu. Il en est de même pour l'allyl-lithium (préparé selon réf. 5) bien qu'un organolithien saturé soit susceptible de donner une réaction d'addition à une amine β -éthylénique²⁶. Par contre, l'organocadmien préparé par réaction d'échange à partir de l'organomagnésien, conduit au produit d'addition, mais les rendements sont beaucoup plus faibles que dans le cas du bromure d'allyl-zinc.

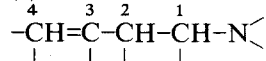
Action de divers organozinciques $R-ZnBr$. Nos essais ont été effectués sur l'amine (II). Malgré des temps de contact à température ambiante ou des temps de chauffage relativement longs, nous n'avons obtenu aucun résultat pour $R = C_3H_7$, $HC\equiv C-CH_2$ et $C_6H_5-CH_2$.

Par contre, les rendements en produit d'addition (structure linéaire uniquement) sont excellents (70–80 %), après un temps de chauffage de 23 h à reflux du THF, pour tout groupement R α -éthylénique: $R = CH_2-C(CH_3)=CH_2$ et $CH_2-CH=CH-R'$ ($R' = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$).

2. Influence de la présence de substituants sur la réactivité vis à vis du bromure d'allyl-zinc

L'étude a été faite à partir de la structure de l'amine β -éthylénique (II).

(a) Présence de substituants sur la chaîne carbonée en position 4, 3, 2, 1



À cet effet, les amines suivantes ont été préparées: (VI) $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$, (VII) $CH_2=C(CH_3)-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$, (VIII) $CH_2=CH-CH-$

$(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, (IX) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, (X) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

Amine	Temps de chauffage à reflux du THF (h)	Rdt. global (%)	Type linéaire (%)	Type ramifié (%)
Rappel (II)	23	65	100	0
(VI)	23	20	100	0
(VII)	23	0		
	92	0		
(VIII)	23	70	100	0
(IX)	23	20	81	19
(X)	23	5	85	15
	46	5	92	8

L'examen de ces résultats permet de faire les remarques suivantes:

Un groupement alcoyle même très peu encombrant comme un groupement méthyle exerce une influence nettement défavorable sur le rendement de l'addition lorsqu'il est placé sur le C-4 et il peut même supprimer complètement la réaction lorsqu'il est placé sur le C-3. Un comportement analogue a été observé lors de l'action du bromure d'allyl-magnésium sur les alcools de type allylique⁶ et de type β -éthylénique⁷. Cependant lorsque l'addition a lieu, on observe comme pour l'amine simple, la formation exclusive de l'amine "linéaire".

La présence d'un substituant méthyle sur le C-2 semble n'avoir aucune incidence sur le rendement et sur l'orientation de la réaction. Nous avons observé des résultats analogues dans le cas d'un substituant éthyle¹.

La présence de substituants volumineux (l'amine comportant un substituant CH_3 n'a pu être préparée) sur le carbone voisin de l'atome d'azote exerce une influence nettement défavorable sur le rendement. Une observation analogue a été faite lors de l'étude de l'action d'un organolithien saturé sur un alcool secondaire de type allylique, au lieu d'un alcool primaire⁸.

Nous remarquons en outre la formation d'une petite quantité d'amine "ramifiée" à côté d'une majorité d'amine "linéaire": tout se passe comme si la présence de substituants volumineux sur le carbone voisin de l'atome d'azote (ce qui contribue vraisemblablement à diminuer le pouvoir nucléophile de l'amine) faisait apparaître, pour une certaine part, une nouvelle orientation de la réaction d'addition.

(b) *Présence de divers substituants sur l'atome d'azote*

Pour cette étude, les amines suivantes ont été préparées: (XI) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$, (XII) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_{11}$, (XIII) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$.

L'action du bromure d'allyl-zinc sur ces amines a conduit aux résultats suivants (Tableau 3):

TABLEAU 3

Amine	Temps de chauffage à reflux du THF (h)	Rdt. global (%)	Linéaire (%)	Ramifié (%)
Rappel (II)	23	65	100	0
(XI)	23	5	12	88
	46	7	22	78
(XII)	23	76	100	0
(XIII)	23	0		
	46	3	10	90

Nous constatons tout d'abord que le remplacement des deux groupements éthyle par deux groupements isopropyle diminue fortement le rendement ; il semble donc qu'un encombrement stérique notable sur l'atome d'azote (ce qui doit d'ailleurs contribuer à diminuer de façon importante le pouvoir nucléophile de l'amine) exerce une influence très défavorable sur le rendement.

Mais nous constatons également que pour des amines ayant un encombrement stérique autour de l'atome d'azote tout à fait comparable, la nature des groupements joue un rôle très important : en effet les groupements méthyle et cyclohexyle d'une part et les groupements méthyle et phényle d'autre part exercent des effets stériques tout à fait semblables ; mais si dans le premier cas, les groupements méthyle et cyclohexyle exercent tous deux un effet électron-donneur qui contribue à renforcer le pouvoir nucléophile de l'amine, par contre, dans le deuxième cas, la présence d'un groupement phényle permet l'établissement d'une conjugaison entre les électrons π du cycle aromatique et le doublet libre de l'azote, ce qui contribue à diminuer fortement le pouvoir nucléophile de l'atome d'azote. Or les rendements étant beaucoup plus faibles dans le deuxième cas que dans le premier, il semble qu'un pouvoir nucléophile assez prononcé de l'atome d'azote soit nécessaire pour que la réaction d'addition ait lieu dans de bonnes conditions.

De plus, il semble y avoir corrélativement à ce phénomène une orientation prépondérante de la réaction vers la formation de l'amine "ramifiée" lorsque le pouvoir nucléophile de l'amine est fortement diminué alors que l'on observe une formation facile et exclusive de l'amine "linéaire" lorsque le pouvoir nucléophile de l'amine est notable.

3. Influence de la présence d'un atome d'hydrogène substituable par un groupement métallique sur la réactivité de l'amine vis à vis du bromure d'allyl-zinc

La présence d'un groupement métallique sur l'oxygène paraissant jouer un rôle important lors des réactions d'addition du bromure d'allyl-magnésium aux alcools éthyléniques^{6,7,9} nous nous sommes proposés d'étudier dans différents cas de structure l'addition du bromure d'allyl-zinc à des amines secondaires (qui seront métallées, car, en général, les amines sont facilement métallables par le bromure d'allyl-zinc) et nous comparerons les résultats obtenus à ceux relatifs aux amines tertiaires correspondantes.

(a) Amines α -éthyléniques

L'action du bromure d'allyl-zinc sur l'amine (XIV), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$

TABLEAU 4

Amines	Temps de chauffage à reflux du THF	Rdt. global (%)	Linéaire (%)	Ramifié (%)
(I)	92	3	60	40
(XIV)	92	traces		

C₃H₇, a été étudiée. Les résultats rassemblés dans le Tableau 4 montrent que la réaction n'est pas plus facile que dans le cas de l'amine tertiaire.

(b) Amines β -éthyléniques

À cet effet, nous avons préparé les amines suivantes: (XV) CH₂=CH-CH₂-CH(C₆H₅)-NH-C₂H₅, (XVI) CH₂=CH-CH₂-CH(CH(CH₃)₂)-NH-C₂H₅, (XVII) CH₂=CH-CH₂-C(NH-C₂H₅)-C₆H₅, (XVIII) CH₂=CH-CH₂-CH₂-NH-C₆H₅.



Le Tableau 5 rassemble les résultats obtenus avec ces amines :

TABLEAU 5

Amine	Temps de chauffage à reflux du THF (h)	Rdt. global (%)	Linéaire (%)	Ramifié (%)
(XV)	23	35	100	0
Rappel (IX)	23	20	81	19
(XVI)	23	82	100	0
(XVII)	23	78	100	0
Rappel (X)	23	5	85	15
(XVIII)	46	35	100	0
Rappel (XIII)	46	3	10	90

Dans chacun des cas étudiés, on obtient des rendements nettement plus élevés pour l'addition à l'amine secondaire que pour l'addition à l'amine tertiaire. De plus nous remarquons que la réaction avec une amine secondaire conduit exclusivement à la structure linéaire.

Remarques

On peut ajouter à ces expériences, celle relative à l'addition facile du bromure d'allyl-zinc à l'amine (CH₂=CH-CH₂)₂CH-NH-C₆H₅ (Rdt. 36 %, 10 h de chauffage) observée par J. Pornet¹⁰.

Les meilleurs rendements obtenus avec les amines secondaires sont en accord avec les observations faites par G. Courtois¹¹ lors de l'étude comparée de l'action du bromure d'allyl-zinc sur des alcools et éthers-oxydes éthyléniques.

4. Influence de la conjugaison sur la réactivité des amines α -éthyléniques vis à vis du bromure d'allyl-zinc

Pour cette étude nous avons effectué la synthèse des amines : (XIX) C₆H₅-CH=

$\text{CH}=\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, (XX) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, (XXI) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_9$.

Même après un chauffage à reflux de 90 h au sein du tétrahydrofuranne, il n'a pas été possible d'isoler à partir des amines (XIX), (XX) ou même (XXI) (présence d'un atome d'hydrogène métallable) un produit résultant de l'addition du bromure d'allyl-zinc.

Signalons qu'avec le bromure d'allyl-magnésium l'addition aux amines cinnamylques tertiaires n'a pratiquement pas lieu au sein du tétrahydrofuranne seul; elle a pu cependant être réalisée dans des conditions expérimentales plus dures par exemple par chauffage prolongé (Δ 36 h, Rdt. 44 %) à reflux du toluène¹².

Dans les conditions expérimentales ordinairement utilisées dans ce travail, la présence d'une conjugaison (avec des groupements C_6H_5 , $\text{CH}_2=\text{CH}$) ne facilite pas l'addition du bromure d'allyl-zinc aux amines tertiaires et secondaires α -éthyléniques.

5. Influence de la nature du solvant sur la réactivité du bromure d'allyl-zinc vis à vis d'une amine tertiaire β -éthylénique

Nous avons étudié l'action du bromure d'allyl-zinc (0.16 mole) sur l'amine (II) (0.08 mole) au sein de différents solvants ou mélanges de solvants, en opérant dans des conditions expérimentales aussi semblables que possibles quant à la dilution et au temps de chauffage des réactifs (8 h).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 6.

TABLEAU 6

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{ZnBr}$ moles de solvant	Solvant ajouté avant condensation (moles)	Solvant ajouté avec l'amine (moles)	Amine d'addition Rdt. (%)	Amine initiale récu- pérée Rdt. (%)
THF 1.5	THF 0.4	THF 0.25	50	13
DME 1.5	DME 0.4	DME 0.25	55	12
THF 1.5	DMSO 0.4	THF 0.25	0	60
THF 1.5	HMPT 0.4	THF 0.25	0	54
THF 1.5	TMEDA 0.2	THF 0.25	0	77
	THF 0.2			

Nous constatons que la réaction d'addition a lieu dans de bonnes conditions pour le tétrahydrofuranne et le diméthoxy-éthane; par contre la présence de solvants plus "basiques" que ces deux solvants, à savoir la tétraméthyléthylènediamine, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, le diméthylsulfoxyde, $\text{CH}_3-\text{SO}-\text{CH}_3$, et l'héxaméthylphosphotriamide, $\text{O}=\text{P}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$, interdit toute réaction d'addition.

Le fait que des solvants "basiques" défavorisent la réaction d'addition des organozinciques α -éthyléniques aux amines éthyléniques se trouve tout à fait en accord avec les observations faites par Eisch⁷ au cours de l'étude de l'influence de la nature du solvant lors de l'addition d'organomagnésiens allyliques sur des alcools β -éthyléniques ainsi qu'avec les résultats observés par Felkin⁸ lors de l'étude de l'addition d'organomagnésiens allyliques sur les alcools α -éthyléniques.

Ces auteurs pensent que ce fait est en accord avec la nécessité, pour que la réaction ait lieu, d'une assistance électrophile intramoléculaire s'effectuant par coordination. Dans ces conditions, plus le solvant sera "basique", plus il solvatera énergiquement la particule métallique; l'expulsion d'une molécule de solvant de solvation sera très difficile et l'assistance électrophile du groupement métallique ne pourra pratiquement pas se manifester.

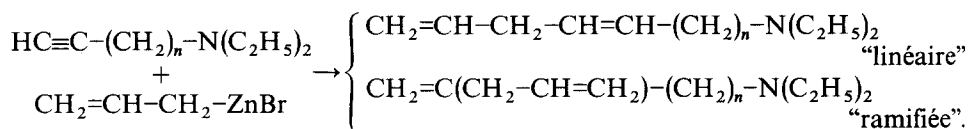
II. ACTION SUR LES AMINES ACÉTYLÉNIQUES VRAIES ET SUBSTITUÉES

1. *Addition des organozinciques α -éthyléniques sur les amines $HC\equiv C-(CH_2)_n-N(C_2H_5)_2$ ($n = 1, 2, 3, 4$) et $CH_3-C\equiv C-(CH_2)_n-N(C_2H_5)_2$ ($n = 1, 2, 3, 4$)*

(a) *Amines $HC\equiv C-(CH_2)_n-N(C_2H_5)_2$*

L'étude de l'action d'un excès de bromure d'allyl-zinc à ces amines (3 moles pour 1 mole) nous a montré que l'addition n'a lieu qu'une fois, conduisant ainsi à des amines bi-éthyléniques.

Cette addition peut conduire aux deux types de structure "linéaire" et "ramifiée":



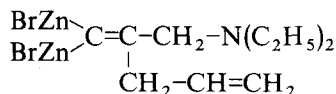
Les résultats obtenus au cours de nos expériences sont rassemblés dans le Tableau 7.

TABLEAU 7

<i>Amine</i>	<i>Temps de chauffage à reflux (h)</i>	<i>Rdt. (%)</i>	<i>Linéaire (%) cis + trans</i>	<i>Ramifié (%)</i>
(XXII) $HC\equiv C-CH_2-N(C_2H_5)_2$	23	70	0	100
(XXIII) $HC\equiv C-(CH_2)_2-N(C_2H_5)_2$	23	60	0	100
(XXIV) $HC\equiv C-(CH_2)_3-N(C_2H_5)_2$	46	16	28	72
(XXV) $HC\equiv C-(CH_2)_4-N(C_2H_5)_2$	46	25	0	100

Nous constatons que la réaction, est très facile pour $n = 1$ et $n = 2$, puis est plus difficile pour $n = 3$ et $n = 4$.

Nous constatons que la présence d'un atome d'hydrogène acétylénique, donc métallable, semble influencer fortement le sens de l'addition puisque le composé qui domine nettement dans tous les cas étudiés est celui correspondant à la structure ramifiée alors qu'en série éthylénique^{1,11} et en série acétylénique substitué (voir ci-dessous), le produit prédominant correspond à l'addition sur le carbone le plus éloigné de l'hétéroatome. Nous avons vérifié dans le cas de l'amine (XXII) l'existence d'un organodizincique intermédiaire de structure geminée :



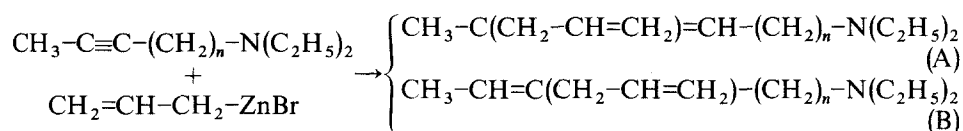
puisque nous avons obtenu: (1) par deutérololyse, suivie d'un traitement par une solution ammoniacale afin d'éliminer les sels de zinc, l'amine $\text{D}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Rdt. 65 %); (2) par condensation avec l'aldéhyde benzoïque (Rdt. 45 %), l'amine allénique $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,

Enfin un essai effectué sur l'amine (XXII) avec le bromure d'allyl-magnésium nous a montré que l'addition a lieu (Rdt. 8 %, chauffage de 69 h) mais elle est beaucoup plus difficile qu'avec le bromure d'allyl-zinc.

(b) Amines $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

(1) Action du bromure d'allyl-zinc. Même en présence d'un excès d'organo-métallique, nous avons observé, là encore, l'addition d'une seule molécule de bromure d'allyl-zinc, conduisant ainsi à des amines di-éthyléniques.

Cette addition peut conduire, comme précédemment, aux deux types de structure (A) et (B):



Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 8.

TABLEAU 8

Amine	Temps de chauffage à reflux (h)	Rdt. (%)	A (%) cis + trans	B (%) cis + trans
(XXVI) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	96	traces		
(XXVII) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	23	65	100	0
(XXVIII) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	46	25	100	0
(XXIX) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	46	traces		

Nous constatons que la réaction ne se produit, de façon notable, que pour $n=2$ et $n=3$ la réaction est donc moins facile que dans le cas des amines acétyléniques vraies; la seule structure obtenue est la structure (A).

Signalons en outre que des essais effectués dans le cas de $n=2$ avec le bromure d'allyl-magnésium n'ont pas permis d'observer une réaction d'addition, ce qui est tout à fait en accord avec les résultats obtenus très récemment par Eisch⁷.

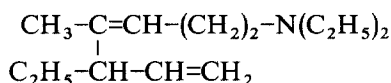
(2) Action d'organozinciques dérivant de bromures α -éthyléniques autres que le bromure d'allyle. Nous avons envisagé l'action sur (XXVII) du bromure de méthallyl-zinc et de l'organozincique dérivant du bromo-1 pentène-2. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 9.

Nous constatons que la réaction d'addition a toujours lieu dans de bonnes conditions avec les organozinciques α -éthyléniques, mais que le sens de l'addition

TABLEAU 9

Organozincique	Temps de chauffage à reflux (h)	Rdt. (%)	A(%) cis + trans	B(%) cis + trans
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{ZnBr}$	23	65	100	0
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{ZnBr}$	23	75	0	100
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{ZnBr}$	23	30	100	0

peut s'inverser selon la nature de l'organométallique. Signalons enfin que dans le cas de l'organozincique dérivant du bromo-1 pentène-2, nous observons une transposition allylique totale au niveau de l'organométallique car nous obtenons uniquement le composé :

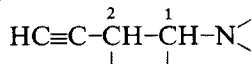


Les résultats observés ici montrent un parallélisme étroit entre la réactivité des amines tertiaires α -acétyléniques substituées et celle des amines tertiaires éthyléniques. En série α -acétylénique vraie la présence d'un hydrogène métallable semble augmenter la réactivité et impose presque exclusivement l'addition du groupement allyle sur le carbone, le plus proche de l'hétéroatome.

2. Influence de la présence de substituants sur la réactivité vis à vis du bromure d'allyl-zinc

L'étude a été faite à partir de la structure de l'amine β -acétylénique (XXIII) qui donnent d'excellents résultats dans l'addition avec le bromure d'allyl-zinc.

(a) Présence de substituants sur la chaîne carbonée en position 2 et 1



Pour cette étude les amines suivantes ont été préparées: (XXX) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}-(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, (XXXI) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 10.

TABLEAU 10

Amine	Temps de chauffage à reflux du THF (h)	Rdt. global (%)	Linéaire (%)	Ramifié (%)
Rappel (XXIII)	23	60	0	100
(XXX)	23	51	7	93
(XXXI)	1h puis 8 h à temp. ambiante	52	0	100

Il semble donc que la présence d'un substituant méthyle en position 2 n'exerce pratiquement aucune influence sur la facilité de la réaction; cependant la réaction conduit à une faible quantité d'amine correspondant à la fixation du groupement

allyle sur le carbone terminal. La présence d'un substituant phényle en position 1 n'influence ni le rendement de la réaction, ni son orientation. Rappelons qu'en série éthylénique, une certaine diminution du rendement est observée.

(b) *Présence de substituants autres qu'éthyle sur l'atome d'azote*

À cet effet, l'amine suivante a été préparée: (XXXII) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$.

Nous avons observé le résultat suivant (Tableau 11).

TABLEAU 11

Amines	Temps de chauffage à reflux du THF (h)	Rdt. global (%)	Linéaire (%)	Ramifié (%)
Rappel (XXIII)	23	60	0	100
(XXXII)	23	22 mono + di addition	0	100

À noter que le rendement de 22% correspond à 15% de $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ et 7% de $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$.

Il semble donc que le remplacement de deux groupements éthyle par deux isopropyle plus encombrants, diminue le rendement de façon notable, mais cependant de façon moindre qu'en série éthylénique. De plus, l'orientation de l'addition reste la même que pour l'amine (XXIII), mais il se forme une certaine quantité de produit de di-addition.

En résumé, la présence de substituants sur la chaîne carbonée ou sur l'hétéro-atome n'apporte ici qu'une faible perturbation dans le rendement et l'orientation de la réaction.

3. *Influence de la présence d'un atome d'hydrogène substituable par un groupement métallique sur la réactivité de l'amine vis à vis du bromure d'allyl-zinc*

Les amines acétyléniques vraies possèdent déjà un atome d'hydrogène métallable et il semble bien que la métallation de cet atome joue déjà un rôle important si l'on compare les résultats obtenus avec les amines $\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ et $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (voir paragraphe 1), tant du point de vue rendement que du point de vue orientation de la réaction.

Nous avons en outre étudié l'influence de la présence d'un atome d'hydrogène sur l'atome d'azote.

(a) *Série α -acétylénique vraie*

À cet effet nous avons préparé les amines: (XXXIII) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, (XXXIV) $-\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_9$.

Les résultats obtenus (mono-addition et di-addition) sont résumés dans le Tableau 12.

On observe donc avec ces amines primaire et secondaire la formation facile de produits de di-addition.

TABLEAU 12

Amine	Temps de chauffage à reflux (h)	Rdt. (%) global	Mono-addition			Di-addition		
			Rdt. (%)	Ramifié	Linéaire	Rdt. (%)	Ramifié	Liné.
Rappel (XXII)	23	70	70	100	0			
(XXXIII)	23	43	7	100	0	25	100	0
		(plusieurs produits)						
(XXXIV)	23	50	25	100	0	18	100	0
		(plusieurs produits)						

(b) Série β -acétylénique vraie

Nous avons effectué la synthèse de l'amine (XXXV) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 13 (obtention principalement d'une mono-addition).

TABLEAU 13

Amine	Temps de chauffage à reflux (h)	Rdt. global (%)	Linéaire (%)	Ramifié (%)
Rappel (XXXI)	1 et 8 à 25°	52	0	100
(XXXV)	1 et 8 à 25°	28	9	91

En résumé l'action sur des amines primaires et secondaires semble conduire en général à des rendements plus faibles que sur les amines tertiaires correspondantes; ceci est sans doute dû à la formation de produits de décomposition (importante résinification). Mais on observe, dans les mêmes conditions expérimentales que pour les amines tertiaires, une formation plus facile du produit de di-addition, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, à côté de plusieurs autres produits en faible quantité montrant ainsi que la réaction est beaucoup moins sélective qu'avec les amines tertiaires.

Remarque

Une étude semblable en série acétylénique substituée aurait été sans doute très intéressante, mais elle n'a pu être réalisée compte tenu des grandes difficultés concernant la préparation des amines nécessaires.

4. Influence de la conjugaison sur la réactivité des amines γ -acétyléniques vis à vis du bromure d'allyl-zinc

Pour cette étude, nous avons préparé les amines: (XXXVI) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, (XXXVII) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 14.

L'examen de ces résultats permet de faire les remarques suivantes:

(a) La présence d'un système conjugué semble faciliter notablement l'addition

TABLEAU 14

Amine	Temps de chauffage à reflux du THF	Rdt. global (%)	Mono-addition			Di-addition		
			Rdt. (%)	Linéaire (%)	Ramifié (%)	Rdt. (%)	Linéaire (%)	Ramifié (%)
Rappel (XXIV)	46	16	16	28	72			
(XXXVI)	8	32	8	0	100	24	0	100
(XXXVII)	8	58	40	0	100	18	0	100

du bromure d'allyl-zinc puisque d'une part une amine α -éthylénique $R-CH=CH-CH_2-N(C_2H_5)_2$ ne réagit pratiquement pas et que d'autre part une amine γ -acétylénique telle que (XXIV) agit, mais difficilement.

(b) L'addition a lieu uniquement sur la liaison acétylénique en respectant l'orientation exclusive observée lors de l'addition aux amines acétyléniques vraies. Nous n'observons pas d'addition-1,2 sur la liaison éthylénique, ni d'addition-1,4 sur le système ène-yne conjugué.

(c) La présence d'un atome d'hydrogène métallable sur l'atome d'azote facilite nettement la réaction (amine XXXVII) par rapport à l'amine tertiaire (amine XXXVI).

(d) La présence d'une conjugaison semble faciliter la réaction de di-addition sur le système acétylénique même pour une amine tertiaire, ce qui n'a généralement pas été observé dans le cas des amines acétyléniques simples.

Remarque

La structure conjuguée $C_6H_5-C\equiv C-CH_2-N(R)_2$ permettrait sans doute des observations semblables puisque, rappelons le, des amines de ce genre sont susceptibles de donner une addition avec le chlorure d'allyl-magnésium¹².

III. AMINES ALLÉNIQUES

1. Addition du bromure d'allyl-zinc aux amines alléniques tertiaires

(a) Amines α -alléniques

La préparation d'amines α -alléniques pures $CH_2=C=CH-CH_2-N(R)_2$ exemptes de dérivés acétyléniques n'ayant pu être résolue, nous avons effectué cette étude sur l'amine (XXXVIII), $CH_2=C=C(CH_3)-CH_2-N(C_2H_5)_2$, plus facile à préparer²³.

L'action du bromure d'allyl-zinc, même en fort excès, conduit après un chauffage de 23 h à reflux du THF, exclusivement à l'amine (produit de mono-addition "linéaire"): $CH_2=CH-CH_2-CH_2=CH-C(CH_3)-CH_2-N(C_2H_5)_2$ (Rdt. 72 %).

À noter que dans le cas d'un organozincique α -éthylénique substitué, la réaction a lieu avec transposition allylique totale au niveau de l'organométallique puisque traitée par $C_2H_5-CH=CH-CH_2-ZnBr$, l'amine (XXXVIII) conduit après 23 h de chauffage et avec un rendement de 56 % à l'amine $CH_2=CH-CH(C_2H_5)-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2-N(C_2H_5)_2$.

(b) Amines β -alléniques

Nous avons étudié l'action du bromure d'allyl-zinc sur l'amine XXXIX $CH_2=C=CH-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$.

Après un chauffage de 23 h à reflux du THF on obtient avec un rendement global de 46 % un mélange des deux produits de mono-addition "linéaire" et "ramifié" sur la liaison terminale du système allénique, dans les proportions 34/66 : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2/\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

En résumé on observe pour les amines alléniques tertiaires une mono-addition aussi facile qu'aux amines éthyléniques et acétyléniques. L'addition n'a lieu que sur la double liaison terminale du système allénique.

2. Influence de la présence d'un substituant sur une amine α -allénique tertiaire

À cet effet nous avons préparé l'amine tertiaire (XL), $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 15 (on obtient seulement une mono-addition).

La présence d'un substituant sur le carbone voisin de la fonction amine amène une certaine diminution du rendement, mais ne change pas l'orientation de la réaction.

TABLEAU 15

Amine	Temps de chauffage à reflux du THF (h)	Rdt. global (%)	Linéaire (%)	Ramifié (%)
Rappel (XXXVIII)	23	72	100	0
(XL)	23	32	100	0

3. Influence de la présence d'un atome d'hydrogène métallable sur l'atome d'azote d'une amine α -allénique

À cet effet nous avons préparé les amines (XLI) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$, (XLII) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 16.

Il semble donc que la présence de l'hydrogène métallable exerce une influence favorable sur le rendement tandis que l'orientation de la réaction reste la même.

TABLEAU 16

Amine	Temps de chauffage à reflux du THF (h)	Rdt. global (%)	Linéaire (%)	Ramifié (%)
Rappel (XL)	23	32	100	0
(XLI)	23	47	100	0
(XLII)	23	43	100	0

IV. MÉCANISMES RÉACTIONNELS

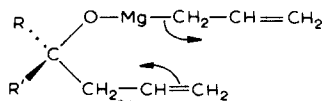
(A) Examen des mécanismes réactionnels proposés pour des réactions d'addition analogues

Dans le cas de l'addition d'organomagnésiens allyliques aux alcools insaturés

(éthyléniques, acétyléniques et alléniques) deux types de mécanismes réactionnels ont été proposés.

1. Mécanisme intramoléculaire concerté^{7,9}.

Eisch propose⁹ pour expliquer l'addition facile du bromure d'allyl-magnésium à un alcool β -éthylénique, le groupement allyle se fixant sur le carbone éthylénique le plus éloigné de l'hétéroatome, la formation à partir du diallyl-magnésium, de l'alcoolate magnésien :

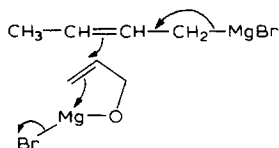


ce qui amène la liaison carbone-magnésium à proximité de l'insaturation ; il y a assistance électrophile du groupement métallique (en accord avec les effets de solvants), d'où une addition facile de l'organométallique sur la double liaison par un transfert électronique concerté. Ce mécanisme présente des analogies avec le mécanisme intramoléculaire proposé pour la cyclisation des magnésiens éthyléniques, acétyléniques et alléniques¹³.

En série acétylénique $R-C\equiv C-(CH_2)_n-CH_2OH$ ($n \leq 4$) une étude stéréochimique semble également montrer qu'il s'agit d'une *cis*-addition⁷.

2. Mécanisme intermoléculaire concerté

Felkin^{6,8,16} propose, pour expliquer l'addition facile du bromure d'allyl-magnésium à un alcool α -éthylénique, le groupement allyle se fixant sur le carbone éthylénique le plus proche de l'hétéroatome, un mécanisme dans lequel le groupement métallique fixé à l'oxygène par métallation de l'atome d'hydrogène de la fonction alcool, exerce une assistance électrophile interne (ce qui est en accord avec les données cinétiques et les effets de solvant), facilitant de ce fait l'attaque externe d'une molécule d'organométallique :



Felkin a montré que ce mécanisme de *trans*-addition est en accord avec la stéréochimie du produit obtenu dans cette réaction et avec le fait que des substituants placés directement sur la double liaison doivent gêner l'addition (alcools crotylique et β -méthallylique).

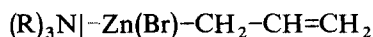
En série acétylénique et allénique, Richey propose également, après une étude stéréochimique, un mécanisme de *trans*-addition^{14,15}.

(B) Essai d'interprétation de nos résultats

Les résultats obtenus dans l'action du bromure d'allyl-zinc sur les amines éthyléniques, acétyléniques et alléniques et plus particulièrement ceux concernant :

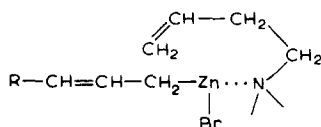
la plus ou moins grande facilité de la réaction selon la valeur de n dans $R-CH=CH-(CH_2)_n-N(R')_2$ et $R-C\equiv C-(CH_2)_n-N(R')_2$, l'influence de la présence et de la nature des substituants, l'influence de la présence d'un hydrogène métallable soit sur la chaîne carbonée soit sur l'hétéroatome, l'influence d'une conjugaison, et l'influence de la nature du solvant, montrent que nous devons avoir, dans le cas des amines, des mécanismes réactionnels tout à fait semblables à ceux proposés dans le cas de l'action des magnésiens sur les alcools insaturés.

Dans le cas d'amines secondaires et primaires nous avons la possibilité d'un effet d'assistance exercé soit par le groupement >N-ZnBr (selon Felkin) soit par un groupement $\text{>N-Zn-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ (selon Eisch) analogue à l'effet exercé par le groupement $\text{-}\bar{O}\text{-MgBr}$ ou $\text{-}\bar{O}\text{-Mg-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ dans le cas des alcools. Lorsque l'amine est tertiaire, il n'est pas possible de former de tels sels, mais, en accord avec^{12,17} il est plausible d'admettre que des complexes tels que

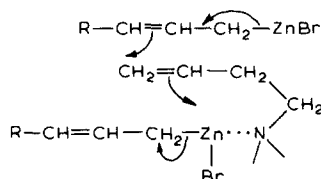


peuvent jouer un rôle analogue à celui exercé par les groupements précédents; toutefois, il semble que l'effet d'assistance électrophile est atténué puisque nous avons constaté qu'en général, une amine secondaire présentait une réactivité plus élevée que celle de l'amine tertiaire correspondante. Enfin, le fait que le bromure d'allyl-magnésium n'agit pratiquement pas sur les amines éthyléniques et acétyléniques tertiaires non conjuguées peut s'interpréter en considérant que les sels de magnésium donnent des complexes ammoniacaux beaucoup moins stables que les complexes formés avec les sels de zinc¹⁸.

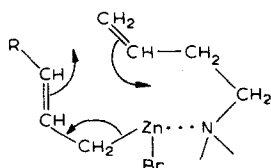
Pour une amine β -éthylénique tertiaire par exemple, nous pouvons donc envisager la formation d'un complexe entre une molécule d'amine et une molécule de bromure d'allyl-zinc



lequel est susceptible de subir: soit une attaque menée par une deuxième molécule de bromure d'allyl-zinc selon le schéma réactionnel:

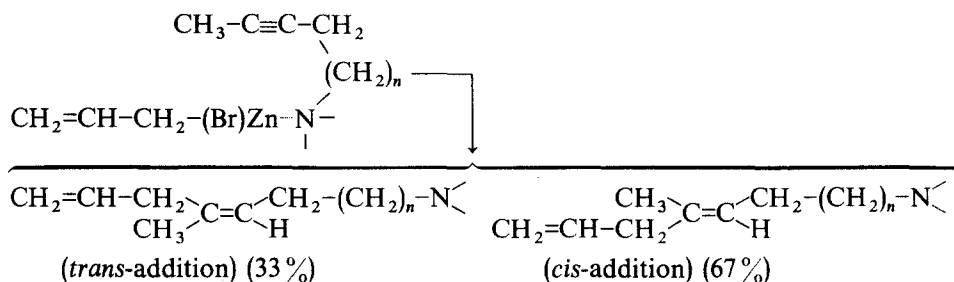


soit une attaque intramoléculaire selon le schéma réactionnel:

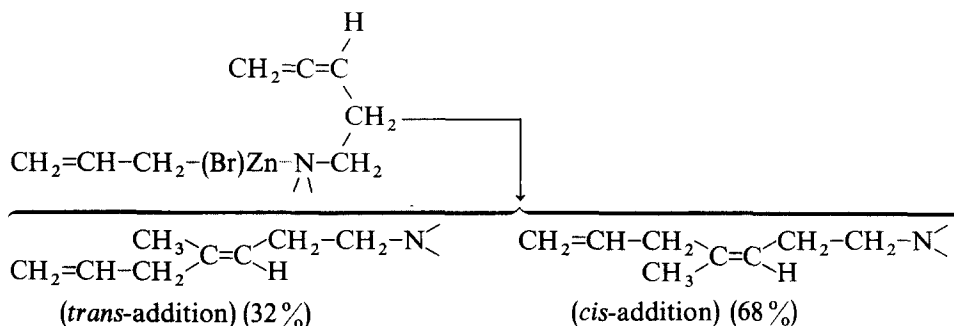


Ne disposant pas de données stéréochimiques en série éthylénique, il n'est pas possible de trancher entre ces deux possibilités.

En série acétylénique et en série allénique une étude stéréochimique a été effectuée respectivement à partir de $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $n=2$ et $n=3$ (produits XXVII et XXVIII) et à partir de $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (produit XXXIX). Les résultats obtenus sont les suivants :

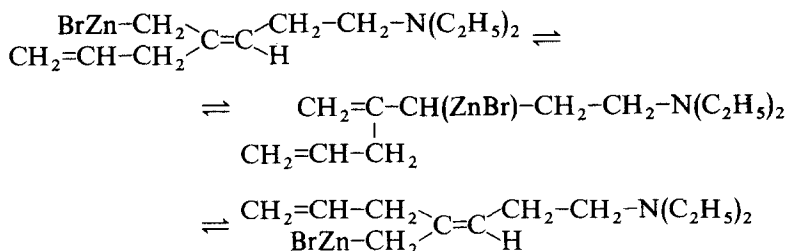


Ces pourcentages sont sensiblement les mêmes pour $n=2$ et $n=3$ et ils ne varient pratiquement pas lorsqu'on fait varier les conditions expérimentales (temps de chauffage, dilution des réactifs ...).



Ces résultats pourraient à première vue se justifier par l'intervention simultanée des deux mécanismes intermoléculaire et intramoléculaire vus précédemment, avec prépondérance dans les trois cas étudiés pour le mécanisme conduisant à la *cis*-addition de l'organométallique (Eisch) : 2/3 pour 1/3 environ.

Mais d'autres hypothèses ne sont pas à exclure, entr'autres : (1) l'intervention d'un mécanisme unique au cours duquel les nouvelles liaisons carbone-carbone et carbone-métal se forment non par un processus concerté mais en plusieurs étapes, ce qui conduirait à la possibilité d'avoir simultanément *cis*- et *trans*-addition. (2) La possibilité d'avoir en série acétylénique, comme il a été envisagé pour les alcools correspondants¹⁵, une isomérisation partielle du composé acétylénique $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-R}$ en dérivé allénique $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH-R}$; ces deux composés en agissant tous les deux par processus de *trans*-addition conduiraient au mélange des deux structures. (3) La possibilité d'avoir en série allénique, en plus de l'isomérisation allénique-acétylénique, et comme il a été envisagé pour des alcools¹⁵, un équilibre susceptible de conduire à partir du métallique résultant d'une *trans*-addition (processus exclusif) au métallique résultant d'une *cis*-addition :



Dans les conditions actuelles, il est donc très difficile de conclure quant aux mécanismes réactionnels mis en jeu dans ces réactions d'addition.

Remarque

Lorsque l'amine est très faiblement basique ou lorsque l'accès à l'azote est gêné par encombrement stérique, nous avons observé une addition très difficile à réaliser; de plus le groupement allyle se fixe assez souvent sur le carbone le plus proche de l'hétéroatome (obtention du produit "ramifié"). Dans ce cas le complexe amine-organométallique ne peut vraisemblablement pas se former et l'addition, très difficile, peut être conditionnée à la fois par des effets stériques (le groupement métallique solvaté, très volumineux se fixant de préférence sur le carbone éthylénique le moins encombré) et par la tendance selon¹³ à former un organométallique primaire plus stable qu'un organométallique secondaire.

Conclusion générale

Nous avons montré qu'un organozincique α -éthylénique est susceptible de donner une réaction d'addition sur une liaison C-C insaturée isolée d'une amine et nous avons mis au point une méthode générale de synthèse d'amines éthyléniques et di-éthyléniques difficiles à préparer par d'autres méthodes.

Cette réaction d'addition est applicable: (1) à des amines secondaires et tertiaires éthyléniques de structure variée $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH})_n\text{-N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ ($n=1, 2, 3, 4, 5$); (2) à des amines primaires, secondaires et tertiaires acétyléniques vraies $\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH})_n\text{-N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ ($n=1, 2, 3, 4$); (3) à des amines secondaires et tertiaires acétyléniques substituées $\text{H}_3\text{C-C}\equiv\text{C}-(\text{CH})_n\text{-N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ ($n=2, 3$); (4) à des amines secondaires et tertiaires présentant un système ène-yne conjugué $\text{HC}\equiv\text{C-CH=CH-CH}_2\text{-N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$; (5) à des amines secondaires et tertiaires alléniques $\text{CH}_2=\text{C=C}-(\text{CH}_2)_n\text{-N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ ($n=1, 2$).

De plus, l'étude des facteurs électroniques et stériques susceptibles d'influencer le déroulement de la réaction nous a permis d'en déterminer les caractères généraux, et nous a permis d'envisager des mécanismes réactionnels plausibles.

V. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Synthèse des amines de départ

Elle a été effectuée par l'emploi de 3 méthodes générales et de quelques méthodes particulières.

(1) *Action d'un bromure α -insaturé sur une amine au sein du benzène anhydre (voir réf. 29)*

Nous avons ainsi préparé les amines (I), (XIV), (XIX), (XX), (XXI), (XXII), (XXVI), (XXXIII), (XXXIV), (XXXVI), (XXXVII), avec des rendements de 70 à 80 %.

(2) *Action de l'organozincique ou organomagnésien dérivant d'un bromure α -insaturé sur un gem-aminoéther, un gem-aminonitrile ou un gem-aminochlorure (voir réfs. 30–32)*

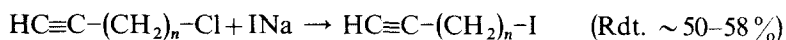
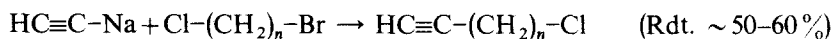
Nous avons ainsi préparé à partir: (a) du bromure d'allyl-zinc, les amines: (II), (IX), (X), (XI), (XII), (XIII), (XVIII) (Rdt. 65–85 %); (b) du bromure de méthallyl-zinc, l'amine (VII) (Rdt. 70 %); (c) du bromure de crotyl-zinc, l'amine (VIII) (Rdt. 65 %); (d) du bromure de propargyl-magnésium, les amines (XXXI), (XXXII) (Rdt. 35–42 %); (e) du magnésien dérivant du bromo-3 butyne-1, l'amine (XXX) (Rdt. 28 %); (f) du zincique dérivant du bromo-1 butyne-2, les amines (XXXVIII), (XL) (Rdt. 28–49 %; voir réf. 23).

(3) *Action d'un organométallique α -insaturé sur une imine (aldimine ou cétimine) (voir réf. 33)*

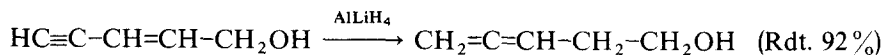
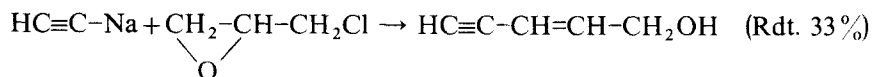
Nous avons ainsi préparé à partir: (a) du bromure d'allyl-zinc, les amines (XV), (XVI), (XVII) (Rdt. 45–60 %); (b) du bromure de propargyl-zinc, l'amine (XXXV) (Rdt. 60 %); (c) du zincique dérivant du bromo-1 butyne-2, les amines (XLI), (XLII) (Rdt. 25–36 %; voir réf. 23).

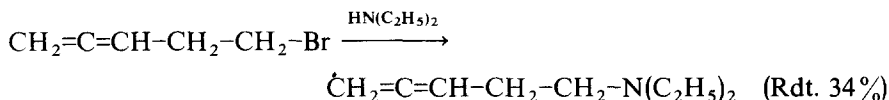
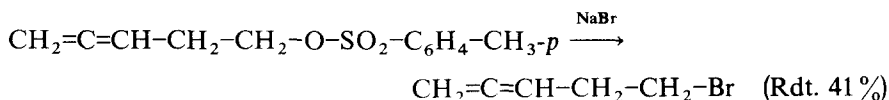
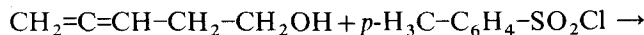
(4) Méthodes particulières

(a) L'amine (III) a été obtenue par action du chlorure d'allyl-magnésium sur la β -chloro-amine $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Rdt. 55 %) ³⁵ et l'amine (VI) par action du magnésien du bromo-1 propène sur cette même β -chloroamine (Rdt. 50 %); (b) l'amine (IV) a été obtenue par action du magnésien du bromo-1 pentène-4 sur $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Rdt. 50 %); (c) l'amine (V) provient de l'addition du bromure d'allyl-zinc à l'amine (II) (Rdt. 65 %); (d) l'amine (XXIII) a été obtenue à partir du tosylate de l'alcool β -acétylénique $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ agissant sur la diéthylamine ³⁴ (Rdt. 27 %); (e) Les amines (XXIV) et (XXV) ont été préparées selon la suite réactionnelle ³⁴



(f) Les amines (XXVII), (XXVIII), (XXIX) ont été préparées par méthylation au sein de NH_3 liquide du dérivé sodé des amines acétyléniques vraies correspondantes (XXIII), (XXIV), (XXV) ³⁴ (Rdt. $\simeq 58-83 \%$); (g) L'amine (XXXIX) a été préparée selon le schéma réactionnel:





La structure de ces 42 amines est en accord avec leurs constantes physiques, analyse élémentaire, spectres IR et de RMN.

Action des organozinciques sur les amines

Mode opératoire général

(1) *Préparation du bromure d'allyl-zinc.* Le bromure d'allyle employé est commercial. Il est séché sur Cl_2Ca et distillé (Éb_{760} 70°). Le zinc utilisé est pur à 99.99 %. Il est sous forme de poudre (tamis 300). Les impuretés qu'il contient sont (%): Pb, 0.004; Fe, 0.001; Cu, 0.006; Cd, 0.001.

Le bromure d'allyl-zinc est préparé selon réf. 2 à partir de 0.30 g-at. (19.6 g) de Zn, 0.25 mole (30 g) de bromure d'allyl-zinc et 170 ml de THF anhydre. La température du milieu est maintenue à $20\text{--}25^\circ$ pendant l'introduction du mélange bromure d'allyle-THF. Après repos d'une nuit, le rendement est déterminé par pesée du zinc restant (Rdt. 80–85%).

(2) *Condensation des amines sur le bromure d'allyl-zinc.* À 0.2 mole de métallique (0.3 mole si la molécule possède 1 H métallable...) est ajoutée 0.1 mole d'amine diluée dans 30 ml de solvant anhydre. L'addition se fait environ en 15 min, et la température du milieu réactionnel subit une élévation moyenne de 15° . Après chauffage de 23 h (temps qui a été déterminé comme optimum en série amine éthylénique), au reflux du tétrahydrofurane, le milieu réactionnel est détruit sur une solution ammoniacale à 20 %. Les phases étherées réunies après extraction sont traitées par une solution d'acide chlorhydrique 2 N. L'amine est ensuite libérée par une solution de soude à 20 % et recueillie dans l'éther. La phase étherée est séchée sur K_2CO_3 . Les produits réactionnels sont isolés par distillation après élimination des solvants sous pression réduite.

Produits d'addition

(1) *Bromure d'allyl-zinc sur (I).* $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 / \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 60/40 (Rdt. 3 %; Éb_{50} $110\text{--}115^\circ$). Trouvé: C, 77.64; H, 13.31; N, 9.12. $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}$ calc.: C, 77.45; H, 13.52; N, 9.03. IR (cm^{-1}): 3080, 1640, 990–910 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). Après séparation par chromatographie préparative en phase gazeuse: RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.95 (t, 6, CH_3), 1.10–1.60 (m, 4, $(-\text{CH}_2-)_2$), 1.70–2.70 (m, 8, CH_2-N et $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$), 4.70–5.70 (m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.70–1.10 (m, 9, CH_3), 1.10–1.70 (m, 1, CH), 1.80–2.70 (m, 8, CH_2-N et $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$), 4.70–5.80 (m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

(2) *Bromure d'allyl-zinc sur (II).* $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Rdt. 65 %, 23 h; Éb_{43} $109\text{--}110^\circ$; n_D^{20} 1.4377; d_4^{20} 0.784). Trouvé: C, 78.09; H, 13.62;

N, 8.19. $C_{11}H_{23}N$ calc.: C, 78.11; H, 13.61; N, 8.28. IR (cm^{-1}): 3080, 1642, 990–910 ($-CH=CH_2$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.95 (t, 6, CH_3), 1.12–1.60 (m, 6, $(-CH_2-)_3$), 1.75–2.65 (m, 8, CH_2-N et $-CH_2-CH=$), 4.70–5.70 (m, 3, $CH_2=CH-$).

(3) *Bromure d'allyl-zinc sur (III)*. $CH_2=CH-CH_2-(CH_2)_4-CH_2-N(C_2H_5)_2$ (Rdt. global 10 %, 46 h; $\bar{E}b_{50}$ 135°). Trouvé: C, 78.67; H, 13.64; N, 7.48. $C_{12}H_{25}N$ calc.: C, 78.70; H, 13.65; N, 7.65. IR (cm^{-1}) 3080, 16.42, 990–910 ($-CH=CH_2$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.95 (t, 6, CH_3), 1.20–1.60 (m, 8, $(-CH_2-)_4$), 1.80–2.70 (m, 8, CH_2-N et $CH_2-CH=$), 4.70–5.70 (m, 3, $CH_2=CH-$).

$CH_2=CH-CH_2-CH(CH_3)-(CH_2)_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$ ($\bar{E}b_{50}$ 127°) Trouvé: C, 78.79; H, 13.58; N, 7.63. $C_{12}H_{25}N$ calc.: C, 78.70; H, 13.65; N, 7.65. IR (cm^{-1}) 3080, 1642, 990–910 ($-CH=CH_2$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.75–1.10 (m, 9, CH_3), 1.10–1.70 (m, 5, $-CH-(CH_2)_2-$), 1.70–2.50 (m, 8, CH_2-N et $-CH_2-CH=$), 4.70–5.80 (m, 3, $CH_2=CH-$).

(4) *Bromure d'allyl-zinc sur (IV)*. $CH_2=CH-CH_2-CH(CH_3)-(CH_2)_3-CH_2-N(C_2H_5)_2$ (Rdt. 4 %, 92 h; $\bar{E}b_{25}$ 130°). IR (cm^{-1}) 3080, 1640, 990–910 ($CH_2=CH-$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.70–1.20 (m, 9, CH_3), 1.20–1.70 (m, 7, $-CH-(CH_2)_3-$), 1.80–2.80 (m, 8, CH_2-N et $-CH_2-CH=$), 4.70–5.80 (m, 3, $CH_2=CH-$).

(5) *Bromure d'allyl-zinc sur (V)*. $CH_2=CH-CH_2-CH(CH_3)-(CH_2)_4-CH_2-N(C_2H_5)_2$ (Rdt. 5 %, 92 h; $\bar{E}b_{25}$ 140°). Trouvé: C, 79.02; H, 13.51; N, 6.66. $C_{14}H_{29}N$ calc.: C, 79.62; H, 13.74; N, 6.64. IR (cm^{-1}) 3080, 1640, 990–910 ($CH_2=CH-$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.70–1.20 (m, 9, CH_3), 1.25–1.75 (m, 9, $CH-(CH_2)_4-$), 1.75–2.75 (m, CH_2-N et $-CH_2-CH=$), 4.75–5.85 (m, 3, $CH_2=CH-$).

(6) *Bromure de pentényl-zinc sur (I)*. $CH_2=CH-CH(C_2H_5)-CH(CH_3)-CH_2-N(C_2H_5)_2$ (Rdt. 3 %, 46 h; $\bar{E}b_{100}$ 110°). IR (cm^{-1}) 3080, 1640, 990–910 ($CH_2=CH-$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.60–1.10 (m, 12, CH_3), 1.15–1.65 (m, 3, $-CH_2-CH-CH-CH_3$), 1.70–2.70 (m, 7, CH_2-N et $-CH-CH=$), 4.60–5.80 (m, 3, $CH_2=CH-$).

(7) *Bromure de pentényl-zinc sur (II)*. $CH_2=CH-CH(C_2H_5)-(CH_2)_3-CH_2-N(C_2H_5)_2$ (Rdt. 70 %, 23 h; $\bar{E}b_{70}$ 160°) Trouvé C, 79.32; H, 13.56; N, 6.84. $C_{13}H_{27}N$ calc.: C, 79.20; H, 13.70; N, 7.10. IR (cm^{-1}) 3080, 1640, 990–910 ($CH_2=CH-$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.70–1.15 (m, 9, CH_3), 1.15–1.55 (m, 8, $(-CH_2-)_3$ et $-CH_2-CH_3$), 2.15–2.65 (m, 7, CH_2-N et CH), 4.70–5.50 (m, 3, $CH_2=CH-$).

(8) *Bromure de pentényl-zinc sur (III)*. (A) $CH_2=CH-CH(C_2H_5)-(CH_2)_4-CH_2-N(C_2H_5)_2$ / (B) $CH_2=CH-CH(C_2H_5)-CH(CH_3)-(CH_2)_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$, 55/45 (Rdt. 35 %, 46 h; $\bar{E}b_{17}$ 115–120°). Trouvé: C, 79.32; H, 13.56; N, 6.54. $C_{14}H_{29}N$ calc.: C, 79.62; H, 13.75; N, 6.63. IR (cm^{-1}) 3080, 1640, 990–910 ($CH_2=CH-$). Après séparation par chromatographie préparative en phase gazeuse: (A): RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.80–1.17 (m, 9, CH_3), 1.17–1.60 (m, 10, $(-CH_2)_4-$ et $-CH_2-CH_3$), 2.15–2.65 (m, 7, CH_2-N et CH), 4.65–5.50 (m, 3, $CH_2=CH$). (B): RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.70–1.13 (m, 12, CH_3), 1.13–1.60 (m, 7, $(-CH_2)_3-$ et $-CH-CH_3$), 2.25–2.70 (m, 7, CH_2-N et $CH-CH=$), 4.90–5.60 (m, 3, $CH_2=CH-$).

(9) *Bromure de méthallyl-zinc sur (II)*. $CH_2=C(CH_3)-CH_2-(CH_2)_3-CH_2-N(C_2H_5)_2$ (Rdt. 78 %, 23 h; $\bar{E}b_{15}$ 100°). Trouvé: C, 78.65; H, 13.75; N, 7.67. $C_{12}H_{25}N$ calc.: C, 78.68; H, 13.65; N, 7.65. IR (cm^{-1}) 1650, 890 ($CH_2=C$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.96 (t, 6, CH_3), 1.25–1.65 (m, 9, $(CH_2)_3$ et CH_3-C), 2.15–2.70 (m, 8, CH_2-N et $CH_2-C=$), 4.68 (s, 2, $CH_2=$).

(10) *Bromure de crotyl-zinc sur (II)*. $CH_2=CH-CH(CH_3)-(CH_2)_3-CH_2-N(C_2H_5)_2$ (Rdt. 70 %, 23 h; $\bar{E}b_{20}$ 105°). Trouvé: C, 78.80; H, 13.45; N, 7.59. $C_{12}H_{25}N$

calc.: C, 78.68; H, 13.65; N, 7.65. IR (cm^{-1}) 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.75–1.15 (m, 9, CH_3), 1.15–1.70 (m, 7, $-(\text{CH}_2)_3-$ et CH), 1.70–2.15 (m, 6, CH_2-N), 4.70–6.05 (m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

(11) *Bromure de cinnamyl-zinc sur (II)*. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Rdt. 65%, 23 h; Éb_{15} 153°; n_D^{20} 1.5010) Trouvé: C, 82.94; H, 11.25; N, 5.83. $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N}$ calc.: C, 83.26; H, 11.02; N, 5.72. IR (cm^{-1}) 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$), 3060, 1600, 700 (C_6H_5). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.95 (t, 6, CH_3), 1.10–1.80 (m, 6, $(\text{CH}_2)_3$), 1.90–2.70 (m, 6, CH_2-N), 2.70–3.40 (m, 1, CH), 4.60–6.20 (m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 6.80–7.20 (m, 5, C_6H_5).

(12) *Bromure d'allyl-zinc sur (VI)*. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Rdt. 20%, 23 h; Éb_{15} 90°; n_D^{20} 1.4416; d_4^{20} 0.796). Trouvé: C, 78.39; H, 13.71; N, 7.84. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}$ calc.: C, 78.68; H, 13.65; N, 7.65. IR (cm^{-1}) 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 , δ , ppm): 0.96 (t, 6, CH_3), 1.00–2.60 (m, 16, $\text{CH}(\text{CH}_3)$, CH_2), 4.70–6.10 (m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

(13) *Bromure d'allyl-zinc sur (VIII)*. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Rdt. 70%, 23 h; Éb_{45} 125°; n_D^{20} 1.4430; d_4^{20} 0.800). Trouvé: C, 78.67; H, 13.64; N, 7.48. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}$ calc.: C, 78.68; H, 13.65; N, 7.65. IR (cm^{-1}) 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.74–1.10 (m, 9, CH_3), 1.10–1.70 (m, 5, $(\text{CH}_2)_2-\text{CH}$), 1.70–2.15 (m, 8, CH_2-N et $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$), 4.70–6.05 (m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}-$).

(14) *Bromure d'allyl-zinc sur (IX)*. (A) $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (B) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 81/19 (Rdt. 20%, 23 h). (A) (Éb_{20} 165°; n_D^{20} 1.5005; d_4^{20} 0.901), Trouvé: C, 83.26; H, 11.10; N, 5.61. $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N}$ calc.: C, 83.26; H, 11.02; N, 5.71. IR (cm^{-1}) 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$); 3060, 1600, 700 (C_6H_5). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.95 (t, 6, CH_3), 1.15–2.85 (m, 12, CH_2), 3.57 (t, 1, CH), 4.75–6.10 (m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 7.10–7.27 (m, 5, C_6H_5-). (B) (Éb_{20} 160°; n_D^{20} 1.5010). IR (cm^{-1}) 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$), 3060, 1600, 700 (C_6H_5-). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.80–1.15 (m, 9, CH_3), 1.56–2.82 (m, 9, CH_2 et $\text{CH}-\text{CH}_3$), 3.50–3.86 (m, 1, $\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$), 4.70–5.88 (m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 7.10–7.20 (m, 5, C_6H_5).

(15) *Bromure d'allyl-zinc sur (X)*. (A) $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4-\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (B) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 92/8 (Rdt. 5%, 46 h). (A) (Éb_{10} 148°; n_D^{20}

1.4771; d_4^{20} 0.880). Trouvé: C, 81.09; H, 13.15; N, 6.09. $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}$ calc.: C, 81.01; H, 13.08; N, 5.90. IR (cm^{-1}) 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.98 (t, 6, CH_3), 1.0–2.02 (m, 18, C_6H_{10} et $(\text{CH}_2)_4$), 2.48 (q, 4, CH_2-N), 4.62–6.0 (m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}-$). (B) (Éb_{10} 144°; n_D^{20} 1.4772). Trouvé: C, 80.88; H, 12.98; N, 6.01. $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}$ calc.: C, 81.01; H, 13.08; N, 5.90. IR (cm^{-1}) 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.90 (d, 3, CH_3-CH), 0.98 (t, 6, CH_3), 1.00–2.15 (m, 15, C_6H_{10} , $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$), 2.54 (q, 4, CH_2-N), 4.65–6.20 (m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

(16) *Bromure d'allyl-zinc sur (XI)*. (A) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ (B) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$, 22/78 (Rdt. 7%, 46 h). (A) (Éb_{18} 108°; n_D^{20} 1.4412). Trouvé: C, 79.34; H, 13.60; N, 7.24. $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{N}$ calc.: C, 79.18; H, 13.70; N, 7.10. IR (cm^{-1}) 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.93 (d, 12, CH_3), 1.17–1.67 (m, 6, $(\text{CH}_2)_3$), 1.80–2.52 (m, 4, CH_2-N et $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$), 2.75–3.17 (m, 2, CH), 4.67–6.20 (m, 3, $\text{CH}_2=\text{CH}$). (B) (Éb_{18} 104°; n_D^{20}

1.4415; d_4^{20} 0.806) Trouvé: C, 78.98; H, 13.80; N, 7.21. $C_{13}H_{27}N$ calc.: C, 79.18; H, 13.70; N, 7.10. IR (cm^{-1}) 3080, 1640, 990–910 ($CH_2=CH$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.95 (d, 12, CH_3), 1.0–1.14 (m, 3, CH_3-CH), 1.14–2.16 (m, 5, $CH_2-CH-CH_2$), 2.40 (t, 2, CH_2-N), 2.73–3.16 (m, 2, $-CH(CH_3)_2$), 4.60–6.0 (m, 3, $CH_2=CH-$).

(17) *Bromure d'allyl-zinc sur (XII)*. $CH_2=CH-CH_2-(CH_2)_3-CH_2-N(CH_3)-C_6H_{11}$ (Rdt. 76%, 23 h; $\bar{E}b_{16}$ 142°; n_D^{20} 1.4688; d_4^{20} 0.863). Trouvé: C, 79.92; H, 13.10; N, 6.64. $C_{14}H_{27}N$ calc.: C, 80.38; H, 12.91; N, 6.69. IR (cm^{-1}) 3080, 1640, 990–910 ($CH_2=CH$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.90–2.10 (m, 17, C_6H_{11} et $(CH_2)_3$), 2.11 (s, 3, CH_3-N), 2.15–2.55 (m, 4, CH_2-N et $CH_2-CH=$), 4.71–6.05 (m, 3, $CH_2=CH$).

(18) *Bromure d'allyl-zinc sur (XIII)*. (A) $CH_2=CH-(CH_2)_4-CH_2-N(CH_3)-C_6H_5$ /(B) $CH_2=CH-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-N(CH_3)C_6H_5$, 10/90 (Rdt. 3%, 46 h). (A) ($\bar{E}b_{18}$ 158°; n_D^{20} 1.5295). IR (cm^{-1}) 3080, 1640, 990–910 ($CH_2=CH-$); 3060, 1600, 700 (C_6H_5-). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 1.20–2.35 (m, 8, $(CH_2)_4$), 2.82 (s, 3, CH_3-N), 3.0–3.45 (m, 2, CH_2-N), 4.72–5.96 (m, 3, $CH_2=CH-$), 6.47–7.30 (m, 5, C_6H_5). (B) ($\bar{E}b_{18}$ 153°; n_D^{20} 1.5293). Trouvé: C, 82.59; H, 10.30; N, 7.03. $C_{14}H_{21}N$ calc.: C, 82.75; H, 10.34; N, 6.89. IR (cm^{-1}) 3080, 1640, 990–910 ($CH_2=CH-$); 3060, 1600, 700 (C_6H_5-). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.88 (d, 3, CH_3-CH), 1.24–2.16 (m, 5, $CH_2-CH-CH_2$), 2.72 (s, 3, CH_3-N), 3.20 (t, 2, CH_2-N), 4.79–6.06 (m, 3, $CH_2=CH$), 6.50–7.40 (m, 5, C_6H_5).

(19) *Bromure d'allyl-zinc sur (XV)*. $CH_2=CH-(CH_2)_4-CH(C_6H_5)-NH-C_2H_5$ (Rdt. 35%, 23 h; $\bar{E}b_{11}$ 140°; n_D^{20} 1.5014; d_4^{20} 0.905). Trouvé: C, 82.30; H, 10.70; N, 6.33. $C_{15}H_{23}N$ calc.: C, 82.94; H, 10.59; N, 6.45. IR (cm^{-1}): 3300 (NH), 3080, 1640, 990–910 ($CH_2=CH$), 3060, 1600, 700 (C_6H_5). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.97 (t, 3, CH_3), 1.15–2.03 (m, 9, $(CH_2)_4$ et NH), 2.42 (q, 2, CH_2-N), 3.52 (t, 1, CH), 4.72–6.17 (m, 3, $CH_2=CH$), 7.08–7.38 (m, 5, C_6H_5).

(20) *Bromure d'allyl-zinc sur (XVI)*. $CH_2=CH-CH_2-(CH_2)_3-CH(CH(CH_3)_2)-NH-C_2H_5$ (Rdt. 82%, 23 h; $\bar{E}b_{21}$ 108°; n_D^{20} 1.4410; d_4^{20} 0.803). Trouvé: C, 78.49; H, 13.75; N, 7.81. $C_{12}H_{25}N$ calc.: C, 78.68; H, 13.65; N, 7.65. IR (cm^{-1}) 3240 (NH), 3080, 1640, 990–910 ($CH_2=CH$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.66 (s, 1, NH), 0.78–1.14 (m, 9, CH_3), 1.32–1.55 (m, 6, $(CH_2)_3$), 1.65–2.13 (m, 4, $CH_2-CH=$ et $-CH-CH-$), 2.58 (q, 2, CH_2-N), 4.78–6.12 (m, 3, $CH_2=CH$).

(21) *Bromure d'allyl-zinc sur (XVII)*. $CH_2=CH-CH_2-(CH_2)_3-C-NH-C_2H_5$



(Rdt. 78%, 23 h; $\bar{E}b_{18}$ 136°; n_D^{20} 1.4699; d_4^{20} 0.872). Trouvé: C, 79.91; H, 12.78; N, 6.85. $C_{14}H_{27}N$ calc.: C, 80.38; H, 12.91; N, 6.69. IR (cm^{-1}) 3080, 1640, 990–910 ($CH_2=CH$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.50 (s, 1, NH), 1.0 (t, 3, CH_3), 1.46 (s, 10, C_6H_{10}), 1.46–1.65 (m, 6, $(CH_2)_3$), 1.85–2.60 (m, 4, CH_2-N et $CH_2-CH=$), 4.80–6.12 (m, 3, $CH_2=CH$).

(22) *Bromure d'allyl-zinc sur (XVIII)*. $CH_2=CH-CH_2-(CH_2)_3-CH_2-NH-C_6H_5$ (Rdt. 35%, 46 h; $\bar{E}b_{17}$ 162°). Trouvé: C, 82.35; H, 9.94; N, 7.50. $C_{13}H_{19}N$ calc.: C, 82.53; H, 10.06; N, 7.40. IR (cm^{-1}): 3400 (NH), 3080, 1640, 990–910 ($CH_2=CH$), 3060, 1600, 700 (C_6H_5). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.90–1.50 (m, 7, $(CH_2)_3$ et NH), 1.70–2.22 (m, 2, $CH_2-CH=$), 2.72–3.10 (m, 2, CH_2-N), 4.70–6.10 (m, 3, $CH_2=CH$), 6.32–7.20 (m, 5, C_6H_5).

(23) *Bromure d'allyl-zinc sur (XXII)*. $CH_2=C(CH_2-CH=CH_2)-CH_2-N-(C_2H_5)_2$ (Rdt. 74%, 23 h; $\bar{E}b_{760}$ 167°; n_D^{20} 1.4421; d_4^{20} 0.796). Trouvé: C, 78.78; H, 12.30; N, 8.94. $C_{10}H_{19}N$ calc.: C, 78.43; H, 12.41; N, 9.15. IR (cm^{-1}): 3080, 1640,

990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 1650, 890 ($\text{CH}_2=$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.95 (t, 6, CH_3), 2.40 (q, 4, $(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_2\text{N}-$), 2.78 (d, 2, $\text{CH}_2-\text{CH}=$), 2.87 (s, 2, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}$), 4.75–6.15 (m, 5, $\text{CH}_2=$, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

Réaction de deutérololyse: $\text{D}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Rdt. 65%, 23 h; Éb_{18} 56°; n_D^{20} 1.4419; d_4^{20} 0.800). Trouvé: C, 77.62; H, 13.33; N, 9.12. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{D}_2\text{N}$ calc.: C, 77.42; H et D, 13.55; N, 9.03. IR (cm^{-1}) 3086, 1640, 992–912 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.95 (t, 6, CH_3), 2.48 (q, 4, CH_2-CH_3), 2.77 (d, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=$), 2.85 (s, 2, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}$), 4.73–5.27 (m, 2, $\text{CH}_2=$), 5.45–6.10 (m, 1, $\text{CH}=$).

Condensation avec $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Éb_{11} 143°). IR (cm^{-1}): 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 1952 ($\text{CH}=\text{C}=\text{C}$), 3060, 1600, 700 (C_6H_5). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.97 (t, 6, CH_3), 2.52 (q, 4, CH_2-CH_3), 2.77–3.15 (m, 4, CH_2), 4.85–6.15 (m, 4, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}=\text{C}=$), 7.03–7.45 (m, 5, C_6H_5).

(24) *Bromure d'allyl-zinc sur (XXIII).* $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Rdt. 60%, 23 h; Éb_{40} 96°; n_D^{20} 1.4485; d_4^{20} 0.800). Trouvé: C, 78.89; H, 12.89; N, 8.54. $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}$ calc.: C, 79.04; H, 12.57; N, 8.38. IR (cm^{-1}): 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 1650, 890 ($\text{CH}_2=$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.97 (t, 6, CH_3), 1.90–2.87 (m, 10, CH_2), 4.75–6.20 (m, 5, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}_2=$).

(25) *Bromure d'allyl-zinc sur (XXIV).* (A) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ / (B) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 23/77 (Rdt. 16%, 46 h). (A) (Éb_{18} 105°; n_D^{20} 1.4682). Trouvé: C, 79.86; H, 12.58; N, 7.86. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}$ calc.: C, 79.55; H, 12.70; N, 7.73. IR (cm^{-1}): 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 965 ($\text{CH}=\text{CH}$, *trans*), 730 ($\text{CH}=\text{CH}$, *cis*). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.95 (t, 6, CH_3), 1.20–2.80 (m, 12, CH_2), 4.61–6.11 (m, 5, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}=\text{CH}$). (B): (Éb_{18} 100°; n_D^{20} 1.4522). Trouvé: C, 79.35; H, 12.89; N, 7.90. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}$ calc.: C, 79.55; H, 12.70; N, 7.73. IR (cm^{-1}) 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 1650, 890 ($\text{CH}_2=$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.95 (t, 6, CH_3), 1.16–2.82 (m, 12, CH_2), 4.68–6.08 (m, 5, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}_2=$).

(26) *Bromure d'allyl-zinc sur (XXV).* $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Rdt. 25%, 46 h; Éb_{18} 112°; n_D^{20} 1.4527; d_4^{20} 0.815). Trouvé: C, 80.29; H, 12.74; N, 7.32. $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}$ calc.: C, 80.0; H, 12.82; N, 7.17. IR (cm^{-1}): 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 1650, 890 ($\text{CH}_2=$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.95 (t, 6, CH_3), 1.30–1.67 (m, 4, $(\text{CH}_2)_2$), 1.85–2.77 (m, 10, CH_2-N , $\text{CH}_2-\text{C}=$), 4.70–6.10 (m, 5, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}_2=$).

(27) *Bromure d'allyl-zinc sur (XXVII).* $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Rdt. 65%, 23 h; Éb_{60} 127°; n_D^{20} 1.4550; d_4^{20} 0.809). Trouvé: C, 79.34; H, 12.63; N, 7.56. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}$ calc.: C, 79.55; H, 12.70; N, 7.73. IR (cm^{-1}): 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.96 (t, 6, CH_3), 1.46–1.65 (m, 3, CH_3-C), 2.0–2.90 (m, 10, CH_2), 4.56–6.10 (m, 4, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}=$).

(28) *Bromure d'allyl-zinc sur (XXVIII).* $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Rdt. 25%, 46 h; Éb_{20} 116°; n_D^{20} 1.4562; d_4^{20} 0.816). Trouvé: C, 79.81; H, 13.02; N, 7.28. $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}$ calc.: C, 80.0; H, 12.82; N, 7.17. IR (cm^{-1}): 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.95 (t, 6, CH_3-CH_2), 1.30–1.60 (m, 3, CH_3-C), 1.60–2.80 (m, 12, CH_2), 4.77–5.97 (m, 4, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}=$).

(29) *Bromure de pentényl-zinc sur (XXVII).* $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Rdt. 30%, 23 h; Éb_{19} 117°; n_D^{20} 1.4589; d_4^{20} 0.819). Trouvé: C, 80.29; H, 12.82; N, 6.72. $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}$ calc.: C, 80.38; H, 12.91; N, 6.69. IR (cm^{-1}): 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.68–1.15 (m, 9, CH_3-CH_2),

1.27–1.70 (m, 3, $\text{CH}_3\text{-C}$), 1.70–2.65 (m, 10, CH_2), 2.77–3.32 (m, 1, CH), 4.75–6.05 (m, 4, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}=\text{}$).

(30) *Bromure de méthallyl-zinc sur (XXVII)*. $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{C}(\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Rdt. 75%, 23 h; Éb_{40} 130°; n_D^{20} 1.4572; d_4^{20} 0.820). Trouvé: C, 79.56; H, 12.67; N, 7.53. $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}$ calc.: C, 80.0; H, 12.82; N, 7.17. IR (cm^{-1}): 1650, 890 ($\text{CH}_2=\text{}$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.96 (t, 6, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 1.43–1.78 (m, 6, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{}$), 1.78–2.80 (m, 10, CH_2), 4.68 (s, 2, $\text{CH}_2=\text{}$), 5.12–5.60 (m, 1, $\text{CH}=\text{}$).

(31) *Bromure d'allyl-zinc sur (XXX)*. (A) $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ / (B) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 7/93 (Rdt. 51%, 23 h). (A) (Éb_{16} 85°; n_D^{20} 1.4535). Trouvé: C, 79.26; H, 12.69; N, 7.80. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}$ calc.: C, 79.55; H, 12.70; N, 7.73. IR (cm^{-1}): 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 965 ($\text{CH}=\text{CH}$, *trans*). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.73–1.06 (m, 9, CH_3), 1.70–2.95 (m, 9, CH_2 et CH), 4.59–5.79 (m, 5, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}=\text{CH}$). (B): Éb_{16} 80°; n_D^{20} 1.4485; d_4^{20} 0.804). Trouvé: C, 79.31; H, 12.75; N, 7.78. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}$ calc.: C, 79.55; H, 12.70; N, 7.73. IR (cm^{-1}): 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 890 ($\text{CH}=\text{}$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.83–1.06 (m, 9, CH_3), 2.05–2.78 (m, 9, CH_2 et CH), 4.62–6.02 (m, 5, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{}$).

(32) *Bromure d'allyl-zinc sur (XXXI)*. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Rdt. 52%, 1 h, Δ ; 8 h température ambiante; Éb_{17} 152°; n_D^{20} 1.5108; d_4^{20} 0.905). Trouvé: C, 83.82; H, 9.99; N, 5.83. $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}$ calc.: C, 83.95; H, 10.28; N, 5.76. IR (cm^{-1}): 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 3060, 1600, 700 (C_6H_5), 1650, 890 ($\text{CH}_2=\text{}$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.96 (t, 6, CH_3), 1.97–2.72 (m, 8, CH_2), 3.96 (t, 1, CH), 4.73–6.17 (m, 5, $\text{CH}_2=\text{}$, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 7.04–7.38 (m, 5, C_6H_5).

(33) *Bromure d'allyl-zinc sur (XXXII)* (Rdt. 22%, 23 h). *Monoaddition*: 15% $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ (Éb_{18} 111°; n_D^{20} 1.4520; d_4^{20} 0.815). Trouvé: C, 79.80; H, 12.80; N, 7.35. $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}$ calc.: C, 80.0; H, 12.82; N, 7.17. IR (cm^{-1}): 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 1650, 890 ($\text{CH}_2=\text{}$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.97 (d, 12, CH_3), 1.92–3.20 (m, 8, CH_2 et CH), 4.72–6.10 (m, 5, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{}$). *Di-addition*: 7% $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ (Éb_{18} 131°; n_D^{20} 1.4618; d_4^{20} 0.836). Trouvé: C, 80.89; H, 12.92; N, 6.20. $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}$ calc.: C, 81.01; H, 13.08; N, 5.90. IR (cm^{-1}): 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.97 (d, 15, CH_3), 1.17–1.45 (m, 2, C-CH_2), 1.97 (d, 4, $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{}$), 2.37–2.55 (m, 2, $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.65–3.30 (m, 2, CH-N), 4.80–6.15 (m, 6, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

(34) *Bromure d'allyl-zinc sur (XXXIII)* (Rdt. 43%, 23 h). *Monoaddition*: 7% $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ (Éb_{18} 77°; n_D^{20} 1.4592). IR (cm^{-1}): 3380–3300 (NH), 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 1650, 890 ($\text{CH}_2=\text{}$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 1.78 (s, 2, NH_2), 2.47 (d, 2, $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{}$), 2.95 (s, 2, $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.55–6.02 (m, 5, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{}$). *Di-addition*: 25% $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ (Éb_{18} 88°; n_D^{20} 1.4630; d_4^{20} 0.837). Trouvé: C, 77.57; H, 12.12; N, 10.01. $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$ calc.: C, 77.69; H, 12.23; N, 10.07. IR (cm^{-1}): 3380–3300 (NH_2), 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.80 (s, 3, $\text{CH}_3\text{-C}$), 1.19 (s, 2, NH_2), 2.0 (d, 4, $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{}$), 2.42 (d, 2, $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.85–6.25 (m, 6, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

(35) *Bromure d'allyl-zinc sur (XXXIV)*. (Rdt. 50%, 23 h). *Monoaddition*: 25% $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)\text{-CH}_2\text{-NH-C}_4\text{H}_9$ (Éb_{17} 80°; n_D^{20} 1.4479). IR (cm^{-1}): 3300 (NH), 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 1645, 895 ($\text{CH}_2=\text{}$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.80–1.65 (m, 8, NH , $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.35–2.70 (m, 2, $\text{CH}_2\text{-N}$), 2.70–2.95 (m, 2, $=\text{C-CH}_2\text{-N}$), 3.13 (s, 2, $=\text{C-CH}_2\text{-C}=\text{}$), 4.75–6.25 (m, 5, $\text{CH}_2=\text{}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$). *Di-addition*: 18% $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{-NH-C}_4\text{H}_9$ (Éb_{17} 110°; n_D^{20} 1.4547). IR (cm^{-1}):

3300 (NH), 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.80–1.60 (m, 11, NH, CH_3 , $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 1.94–2.15 (m, 4, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$), 2.33 (s, 2, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}$), 2.43–2.70 (m, 2, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$), 4.73–6.10 (m, 6, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

(36) *Bromure d'allyl-zinc sur (XXXV)*. (A) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$ / (B) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$, 9/91 (Rdt. 28 %, 1 h Δ ; 8 h température ambiante). (A) (Eb_{14} 148°). Trouvé: C, 83.91; H, 9.90; N, 6.60. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}$ calc.: C, 83.72; H, 9.76; N, 6.51. IR (cm^{-1}): 3300 (NH), 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 3060, 1600, 700 (C_6H_5), 965 ($\text{CH}=\text{CH}$, *trans*), 730 ($\text{CH}=\text{CH}$, *cis*). (B) (Eb_{14} 142°C; n_D^{20} 1.5112; d_4^{20} 0.917). Trouvé: C, 83.86; H, 9.80; N, 6.40. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}$ calc.: C, 83.72; H, 9.76; N, 6.51. IR (cm^{-1}): 3330 (NH), 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 3060, 1600, 700 (C_6H_5), 1650, 890 ($\text{CH}_2=\text{}$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.98 (t, 3, CH_3-CH_2), 1.37 (s, 1, NH), 2.25–2.80 (m, 6, CH_2), 3.77 (t, 1, CH), 4.88–6.30 (m, 5, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{}$), 7.20–7.45 (m, 5, C_6H_5).

(37) *Bromure d'allyl-zinc sur (XXXVI)* (Rdt. 32 %, 8 h). *Monoaddition*: 8 % $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Eb_{12} 100°; n_D^{20} 1.4793; d_4^{20} 0.831). Trouvé: C, 79.84; H, 11.60; N, 7.75. $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}$ calc.: C, 80.44; H, 11.73; N, 7.82. IR (cm^{-1}): 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 1650, 890 ($\text{CH}_2=\text{}$), 965 ($\text{CH}=\text{CH}$, *trans*), 730 ($\text{CH}=\text{CH}$, *cis*). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.97 (t, 6, CH_3), 2.35 (q, 4, CH_2-CH_3), 2.90–3.11 (m, 4, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$), 4.85–5.20 (m, 4, $\text{CH}_2=\text{}$), 5.45–6.32 (m, 3, $\text{CH}=\text{CH}$, $=\text{CH}$). *Di-addition*: 24 % $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Eb_{17} 140°; n_D^{20} 1.4670; d_4^{20} 0.829). Trouvé: C, 81.40; H, 12.32; N, 6.40. $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}$ calc.: C, 81.45; H, 12.21; N, 6.32. IR (cm^{-1}): 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 965 ($\text{CH}=\text{CH}$, *trans*), 730 ($\text{CH}=\text{CH}$, *cis*). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.85–1.08 (m, 9, CH_3), 2.07 (d, 4, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$), 2.37 (q, 4, CH_2-CH_3), 2.97–3.12 (m, 2, CH_2-N), 4.80–5.15 (m, 4, $\text{CH}_2=\text{}$), 5.35–6.10 (m, 4, $\text{CH}=\text{CH}$, $-\text{CH}=\text{}$).

(38) *Bromure d'allyl-zinc sur (XXXVII)*. (Rdt. 58 %, 8 h). *Monoaddition*: 40 % $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$ (Eb_{20} 100°; n_D^{20} 1.4875; d_4^{20} 0.837). Trouvé: C, 79.27; H, 11.16; N, 9.32. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$ calc.: C, 79.47; H, 11.25; N, 9.27. IR (cm^{-1}): 3300 (NH), 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 965 ($\text{CH}=\text{CH}$, *trans*), 730 ($\text{CH}=\text{CH}$, *cis*), 1650, 890 ($\text{CH}_2=\text{}$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 1.03–1.11 (m, 4, CH_3-CH_2 , NH), 2.58 (q, 2, CH_3-CH_2), 2.92–3.22 (m, 4, CH_2), 4.83–5.20 (m, 4, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{}$), 5.46–6.33 (m, 3, $\text{CH}=\text{CH}$, $=\text{CH}$). *Di-addition*: 18 % $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$ (Eb_{20} 147°; n_D^{20} 1.4730; d_4^{20} 0.847). Trouvé: C, 80.47; H, 12.02; N, 7.41. $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}$ calc.: C, 80.82; H, 11.91; N, 7.25. IR (cm^{-1}): 3300 (NH), 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 965 ($\text{CH}=\text{CH}$, *trans*), 730 ($\text{CH}=\text{CH}$, *cis*). RMN (CCl_4 ; δ , ppm) 0.92–1.03 (m, 6, CH_3), 1.83 (s, 1, NH), 2.03 (d, 4, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$), 2.57 (q, 2, CH_2-CH_3), 3.05–3.22 (m, 2, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}$), 4.75–5.15 (m, 4, $\text{CH}_2=\text{}$), 5.32–6.07 (m, 4, $=\text{CH}$, $\text{CH}=\text{CH}$).

(39) *Bromure d'allyl-zinc sur (XXXVIII)*. $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Rdt. 72 %, 23 h; Eb_{17} 92°; n_D^{20} 1.4514; d_4^{20} 0.810). Trouvé: C, 79.41; H, 12.60; N, 7.80. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}$ calc.: C, 79.55; H, 12.70; N, 7.73. IR (cm^{-1}): 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.96 (t, 6, CH_3), 1.62 (s, 3, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$), 2.0–2.17 (m, 4, $(\text{CH}_2)_2$), 2.42 (q, 4, CH_2-CH_3), 2.85 (s, 2, $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}$), 4.82–6.15 (m, 4, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{C}=\text{CH}$).

(40) *Bromure de pentényl-zinc sur (XXXVIII)*. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Rdt. 56 %, 23 h; Eb_{12} 109°; n_D^{20} 1.4537; d_4^{20} 0.813). Trouvé: C, 80.12; H, 13.01; N, 6.74. $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}$ calc.: C, 80.38; H, 12.91; N, 6.69. IR (cm^{-1}): 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.82–1.04

(m, 9, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 1.15–1.50 (m, 2, $\text{CH}_2\text{-CH}$), 1.62 (s, 3, $\text{CH}_3\text{-C=}$), 1.90–2.15 (m, 3, $\text{-CH-CH}_2\text{-CH=}$), 2.42 (q, 4, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 2.85 (s, 2, $\text{=C-CH}_2\text{-N}$), 4.75–5.87 (m, 4, $\text{CH}_2=\text{CH}$, -CH=).

(41) *Bromure d'allyl-zinc sur (XXXIX)*. (A) $\text{CH}_2=\text{CH-(CH}_2)_2\text{-CH=CH-(CH}_2)_2\text{-N(C}_2\text{H}_5)_2$ /(B) $\text{CH}_3\text{-C(CH}_2\text{-CH=CH}_2)=\text{CH-(CH}_2)_2\text{-N(C}_2\text{H}_5)_2$, 34/66 (Rdt. 46 %, 23 h). (A) (Éb_{12} 103°). Trouvé: C, 79.43; H, 12.94; N, 7.67. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}$ calc.: C, 79.55; H, 12.70; N, 7.73. IR (cm^{-1}): 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 970 (CH=CH , *trans*), 730 (CH=CH , *cis*), RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.95 (t, 6, CH_3), 1.20–2.80 (m, 12, CH_2), 4.60–6.10 (m, 5, $\text{CH}_2=\text{CH}$, CH=CH). (B) Produit identique au produit décrit au paragraphe (27).

(42) *Bromure d'allyl-zinc sur (XL)*. $\text{CH}_2=\text{CH-(CH}_2)_2\text{-CH=C(CH}_3\text{)-CH-(C}_6\text{H}_5\text{)-N(C}_2\text{H}_5)_2$ (Rdt. 32 %, 23 h; Éb_{13} 162°; n_D^{20} 1.5150; d_4^{20} 0.917). Trouvé: C, 83.66; H, 10.73; N, 5.38. $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}$ calc.: C, 84.04; H, 10.50; N, 5.44. IR (cm^{-1}): 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 3060, 1600, 700 (C_6H_5). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.92 (t, 6, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 1.48 (s, 3, $\text{CH}_3\text{-C=}$), 1.98–2.07 (m, 4, $(\text{CH}_2)_2$), 2.55 (q, 4, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 4.03 (s, 1, CH), 4.76–5.97 (m, 4, $\text{CH}_2=\text{CH}$, CH=), 7.0–7.45 (m, 5, C_6H_5).

(43) *Bromure d'allyl-zinc sur (XLI)*. $\text{CH}_2=\text{CH-(CH}_2)_2\text{-CH=C(CH}_3\text{)-CH-(C}_6\text{H}_5\text{)-NH-C}_2\text{H}_5$ (Rdt. 47 %, 23 h; Éb_{11} 149°; n_D^{20} 1.5159; d_4^{20} 0.917). Trouvé: C, 83.02; H, 10.20; N, 5.80. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}$ calc.: C, 83.84; H, 10.04; N, 6.11. IR (cm^{-1}): 3330 (NH), 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 3060, 1600, 700 (C_6H_5). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.93–1.08 (m, 4, NH, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 1.43 (s, 3, $\text{CH}_3\text{-C=}$), 2.07–2.17 (m, 4, $(\text{CH}_2)_2$), 2.52 (q, 2, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 4.10 (s, 1, CH), 4.78–6.04 (m, 4, $\text{CH}_2=\text{CH}$, CH=), 7.08–7.48 (m, 5, C_6H_5).

(44) *Bromure d'allyl-zinc sur (XLII)*. $\text{CH}_2=\text{CH-(CH}_2)_2\text{-CH=C(CH}_3\text{)-CH-(CH(CH}_3\text{))}_2\text{-NH-C}_2\text{H}_5$ (Rdt. 43 %, 23 h; Éb_{21} 111°; n_D^{20} 1.4550; d_4^{20} 0.825). Trouvé: C, 79.99; H, 12.70; N, 7.34. $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}$ calc.: C, 80.00; H, 12.82; N, 7.17. IR (cm^{-1}): 3230 (NH), 3080, 1640, 990–910 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN (CCl_4 ; δ , ppm): 0.70–1.11 (m, 10, CH_3 , NH), 1.35–1.75 (m, 4, $\text{CH}_3\text{-C=}$, CH-CH_3), 2.0–2.67 (m, 7, CH_2 , CH-C=), 4.68–6.10 (m, 4, $\text{CH}_2=\text{CH}$, CH=).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 L. Miginiac et B. Mauzé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 462.
- 2 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 974.
- 3 M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, [13] 1 (1956) 161.
- 4 W. G. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59 (1937) 2441.
- 5 J. J. Eisch et A. M. Jacobs, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2145.
- 6 H. Felkin, M. Cherest, C. Frajerma, C. Lion, G. Roussi et G. Swierczewski, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 875.
- 7 J. J. Eisch et J. H. Merkley, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P27.
- 8 H. Felkin, G. Swierczewski et A. Tambute, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 707.
- 9 J. J. Eisch et G. R. Husk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4194.
- 10 J. Pornet et L. Miginiac, *C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 271 (1970) 381.
- 11 G. Courtois, B. Mauzé et L. Miginiac, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 269 (1969) 1225.
- 12 H. G. Richey, W. F. Erickson et A. S. Heyn, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 2183, 2187.
- 13 H. G. Richey et coll., *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2161; *Tetrahedron Lett.*, (1966) 4297.
- 14 H. G. Richey et F. W. Von Rein, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P32.
- 15 H. G. Richey et F. W. Von Rein, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 3777, 3781, 3785.
- 16 H. Felkin et C. Kaeseberg, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 4587.
- 17 E. C. Ashby, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 21 (1967) 259.

- 18 P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson et Cie, Paris, T.5, p. 318.
- 19 J. K. Crandall et A. C. Clark, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 325.
- 20 H. Lehmkuhl et F. Reinehr, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) C47; *ibid.*, 34 (1972) 1.
- 21 B. Mauzé, G. Courtois et L. Miginiac, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 274 (1972) 658.
- 22 B. Mauzé, C. Nivert et L. Miginiac, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 271 (1970) 698.
- 23 C. Nivert et L. Miginiac, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 272 (1971) 1996.
- 24 G. Courtois et L. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 3330.
- 25 M. Gaudemar, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 273 (1971) 1669.
- 26 G. W. Klumpp et coll. *Chem. Commun.*, (1971) 722.
- 27 H. G. Richey et A. M. Rothman, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 1457.
- 28 H. G. Richey et W. C. Kossa, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 2313.
- 29 A. C. Cope et P. H. Towle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 3423.
- 30 B. Mauzé et L. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 2544.
- 31 G. M. Robinson et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 123 (1923) 532.
- 32 P. Bruylants, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 33 (1924) 467; *Bull. Sci. Acad. Roy. Belg.*, 11 (5) (1925) 261.
- 33 B. Mauzé et L. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3832.
- 34 M. Olomucki, I. Marzak et R. Epsztein, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1953) 952.
- 35 M. S. Kharasch et C. F. Fuchs, *J. Org. Chem.*, 9 (1944) 359.

J. Organometal. Chem., 44 (1972)