

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAÂD DAHLAB DE BLIDA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE



MÉMOIRE DE MASTER
En Chimie Industrielle
Spécialité : **Matériaux et Produits Organiques Industrielles**

**SYNTHÈSE D'UNE SÉRIE D'IMIDAZOLINES
GRASSES**

Présenté par:

M^{elle} RADIA BENAMIRA

proposée et dirigée par :

Mr ABDEALKADER.DJALAB

Année Universitaire 2011/2012

Dédicace

C'est avec un très grand honneur que je dédie ce modeste travail aux personnes le plus chères au monde mes chers parents qui m'ont permis de continuer mes études dans les meilleures conditions et qui m'ont appris à ne jamais baisser le bras.

À la mémoire de mon grand-père et ma grand-mère qui m'a toujours aimé et comblé par ses bénédictions que Dieu le tout puissant les accueille en son vaste paradis.

Je dédie aussi cette modeste réalisation à :

- Mes très chers frères : Mohamed, Rabah, Ismail et Hamza.*
- Mes chères sœurs : Nassima, Lamia, Faiza, Amina et Nouara.*
- Mes chères oncles, tantes, cousins et cousines.*
- Ainsi que pour tous mes amis et mes collègues.*

À tous ceux qui vont lire ce mémoire et tirer profit de cette expérience.

Remerciements

Avant toute chose, je tiens à remercier Dieu le tout puissant pour m'avoir donnée la force et la patience.


Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de chimie organique du département de Chimie Industrielle de l'Université Saad Dahlab de Blida

Je tiens d'abord à remercier mon encadreur Mr A.DJALAB qui m'a accordée sa confiance et m'a permise de participer à cette expérience. IL a toujours été présent pour moi et a réussi à me guider et m'épauler tout en me laissant une autonomie source de motivation.

Je voudrais adresser ma gratitude à Monsieur HOUARI, chef de département de chimie industrielle à l'Université Saad Dahlab de Blida et Mr. KHOUDJA MOHAMED et Mr. SAID MOLAI qui m'a donnée la faveur de faire le master.

Mes plus vifs remerciements iront également à tous les membres de jury de mon mémoire, pour l'attention qu'ils ont bien voulu porter à ce travail et d'avoir accepté de m'honorer par leur présence dans ce jury.

Je ne peux oublier de remercier Mr HOCINE BOU TOUMI pour sa contribution et surtout l'aide qu'il m'a apporté dans la partie expérimentale.



Je tiens à adresser mes remerciements à l'ensemble du personnel du département de chimie industrielle, tous les enseignants qui ont contribué à ma formation surtout Mr BACHIR.BOUZID ainsi que toute l'équipe qui a travaillé dans laboratoire d'organique ASMA, IMANE, ASMA, Fayçal, Sans oublier tous mes amies.

Enfin je témoignerai que c'était pour moi une expérience très enrichissante qui m'a permis de renouer avec le savoir et qui restera sans aucun doute inoubliable et ceci je le dois à toutes les personnes que je viens de citer, je tiens donc à les remercier encore une fois.

SOMMAIRE

Résumé

Sommaire

Introduction générale í í í í í í í í í í í í í í í í í í ..1

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I : Composés d'imidazolines et leur utilisation

I. Les imidazolines í ..3

I.1. Historique í 03

I.2. Propriétés d'imidazolines í ...04

I.2.1. Propriétés physiques í ..04

- Solubilité í .04
- fortement cationique í ..05
- détergent acide stable í .05
- bonne uniformité í .05

I.2.2. Propriétés chimiques í ..05

- formation de sel í 05
- anneau-ouverture í ..1 .05
- hydrogénation et déshydrogénation í í í í í í í í í í í í ..1 06
- réaction diverse í ..06

I.3 Toxicité d'imidazolines í ..07

I.3.1. Impact sur la santé í .07

I.3.2. Impact sur l'environnement í ...07

I.4. Applications í ..1 07

CHAPITRE II : Les différentes méthodes de synthèse d'imidazoline

Introduction	12
II.1. Nomenclature d'imidazolines	13
II.2. Les différentes méthodes de synthèse de 2-alkyl-2-imidazoline	13
II.2.1. A partir des diamines	14
II.2.2. A partir des amidines	21
II.2.3. A partir d'autres réactifs	24
Conclusion	26

CHAPITRE III : Synthèse d'imidazolines gras

Introduction	27
III.1. Synthèses de 2-alkyl-2-imidazoline grasse	27
III.1.1. A partir des acides carboxyliques	27
III.1.2. A partir des nitriles	28
III.1.3. A partir des dérivés diamines	29

PARTIE PRATIQUE

III.2. Réaction des composés diamines sur les acides gras	30
III.2.1. Réaction du N-hydroxyéthyléthylène diamine (HEEDA) sur les acides gras	30
III.2.2. Etude de la réaction de N-(2-hydroxyéthyléthylène diamine) sur les acides gras	31
• Réaction	31
• Mécanisme de la réaction	32
• Mode opératoire	32
III.2.3. Etudes spectroscopiques	33
• L'analyse par spectrophotométrie infrarouge	33
• Analyse par Spectre de masse	37

Résumé

Les hétérocycles azotés occupent une place importante dans la chimie organique, notamment ceux qui dérivent de l'imidazole, l'un de ces composés se développe de plus en plus en occurrence l'imidazoline.

Vu cette importance, nous nous sommes proposés de le synthétiser, avec non seulement de la matière première disponible en Algérie, mais aussi avec le moins d'étapes réactionnelles.

Les structures de ces composés ont été caractérisées par la spectroscopie infra rouge (IR) et la chromatographie gaz couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM).

Mots clés : Imidazoline, Acide gras, Cyclisation

Abstract

Nitrogen heterocyclic plays an important role in organic chemistry, including those derived from imidazole, one of these compounds is growing increasingly namely imidazoline.

Given this importance, we proposed to synthesize, with not only the raw material available in Algeria, but also with less reaction steps.

The structures of these compounds were characterized by infrared spectroscopy (IR) and gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS).

Key words: Imidazoline, Acid fatty, Cyclization.

Introduction générale :

Les 2-alkyl-2-imidazolines ou 2-alkyl-4,5-dihydro-imidazoles et leurs dérivés sont des composés hétérocycliques d'une importance notable. Bien que ces composés soient connus depuis fort longtemps, ils connaissent de nouveau un développement du point de vue chimique et application précisément à cause de leur faible toxicité.

La première synthèse du 2-alkyl-2-imidazoline fut décrite par Hofmann en 1888 où il a préparé la 2-méthyl-2-imidazoline par distillation de la N, N'-diacétyl éthylène diamine en présence de l'acide chlorhydrique anhydre.

Parmi les applications nouvelles des 2-alkyl-2-imidazolines, nous citerons leur utilisation dans les domaines biologiques, pharmaceutique, industrie de papier, industrie du textile etc. Il faut noter que pour leur importante activité, ils sont utilisés comme anti-inflammatoire, anti-hypertensif, antidépresseur, anti-cholestérolé ..

Ils sont couramment employés comme agent émulsifiant, agent antistatique, agent de dispersion, inhibiteur de corrosion, agent antirouille et agent tensioactifs cationiques et amphotères.

Nous nous sommes intéressés à l'utilisation de la matière première algérienne pour produire ces composés. La réaction des acides gras sur les diamines donne des composés du type 2-alkyl-2-imidazoline, qui seront utilisés éventuellement comme précurseurs dans la synthèse de composés organiques en outre les tensioactifs cationiques.

Cette réaction se résume à:

- Une condensation des acides carboxyliques et d'une diamine
- Suit d'une réaction de cyclisation par élimination d'eau selon le schéma 1 suivant :

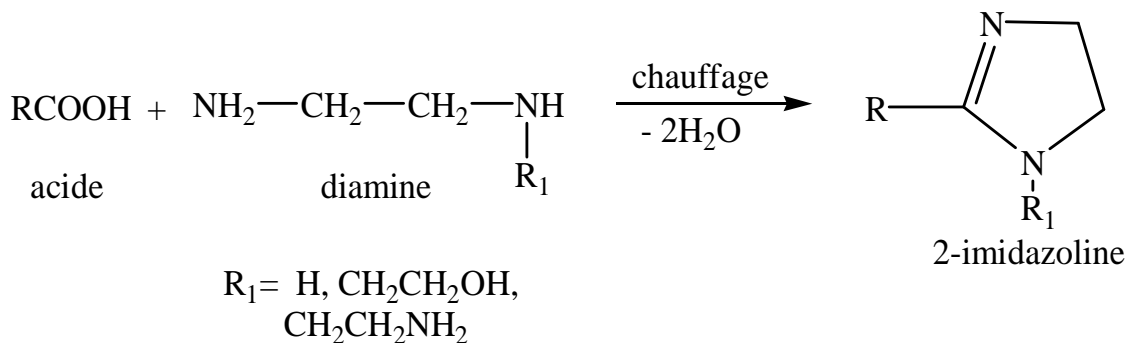


Schéma 1 : synthèse des 2-alkyl-2-imidazolines

Ce mémoire se divise en trois chapitres :

- Le premier chapitre sera consacré à des généralités sur les composés imidazoliniques
- Le deuxième chapitre traite les différentes méthodes de synthèse des ces composés.
- La partie expérimentale sera traitée dans le chapitre trois qui englobera la synthèse des 2-alkyl-2-imidazolines et leurs caractérisations.

Nous présenterons quelques perspectives que nous a inspiré les résultats de ce travail.

Enfin, nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale.

CHAPITRE I

COMPOSE D'IMIDAZOLINE

I. Les imidazolines:

I.1. Historique:

Bien que l'histoire de 2-alkyl-2-Imidazolines remonte au moins à 1888, c'est pendant les cinquante dernières années que le potentiel de ces composés a été pleinement apprécié et exploités. La 2-méthyl-2-imidazoline a été préparée pour la première fois par Hofmann par chauffage de N, N'-diacétyl éthylène diamine en présence de l'acide chlorhydrique anhydre [1].

Les applications importantes de ces composés n'ont commencé à se développer qu'en milieu des années trente ; nous citons le mouillage, la dispersion et autres.

Notons que les différentes applications des 2-alkyl-2-imidazolines sont étroitement liées au choix des substituant.

Le tableau 1 montre l'évolution des 2-alkyl-2-imidazolines obtenus de différentes manières et par différents réactifs [2].

Tableau1: Historique

Année	2-alkyl-2-imidazoline
1888	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NHCOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{NHCOCH}_3 \end{array} \xrightarrow{\text{HCl}} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{CH}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{HCl} \end{array} $
1939	$ \begin{array}{c} \text{N} \\ // \quad \backslash \\ \text{R}-\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H} \end{array} $
1940	$ \begin{array}{c} \text{N} \\ // \quad \backslash \\ \text{R}-\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} $

1950	
1958	
1973	

I.2. Propriétés des imidazolines :

I.2.1. Propriétés Physiques :

Les sels quaternaires aliphatiques de l'imidazoline sont solides, cristallin de couleur blanche, contrairement ceux dont le radical est aliphatique insaturé ou benzylique, ces composés sont liquides visqueux et colorés [3].

- **Solubilité:**

La solubilité des sels d'imidazoline dépend des types de substituant. Les composés contenant une chaîne courte (C_{8-14}) sont facilement hydrosolubles, ceux qui contiennent une chaînes plus longue sont moins hydrosolubles par contre ceux contenant deux radicaux ou plus avec une chaîne longue sont pratiquement insolubles dans l'eau, mais ils sont soluble dans les solvants organiques [3]

- **Fortement Cationiques :**

Les imidazolines sont des composées chimiques fortement cationiques, Ce qui leur permet de s'adsorber sur les surfaces des métaux chargés négativement [3].

- **Détergent acide stable:**

Les sels d'imidazolines sont plus hydrophiles que leurs bases, par conséquent ils fonctionnent en tant que détergents acides stables avec de bons agents mouillants [3].

- **Bonne onctuosité (uniformité) :**

L'imidazoline montre également une bonne onctuosité lorsqu'elle forme des complexes par exemple lorsqu'ils sont mélangés avec des bentonites. Les propriétés d'inhibition de ces composés leur permettent de nombreuses et diverses applications industrielles. En effet des surfaces en métal sont traitées avec des sels d'acide stéarique d'imidazoline qui sont très résistants à la corrosion [3].

I.2.2. Propriétés chimiques:

- **Formation de sel :**

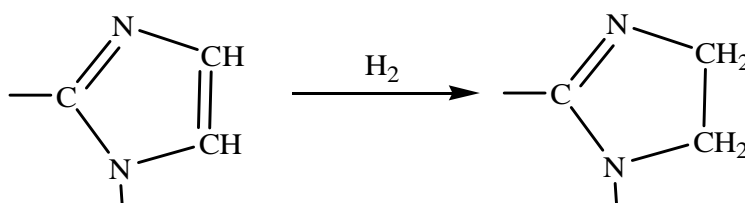
Selon leur structure cyclique d'amidine, les 2-imidazolines forment les sels comme par exemple les chlorures qui se forment par fixation de monohydrogène. Ils forment également des complexes avec des sels d'argent, du cuivre, et du cobalt [4]. Les isocyanates aromatiques se sont également avérés utiles dans l'identification des 2-imidazolines [5].

- **Anneau-ouverture :**

Certaines 2-imidazolines ont été hydrolysées en 1,2-diamines avec un rendement de 70-80 % en chauffant avec de l'acide chlorhydrique concentré dans un tube scellé ou par reflux avec une solution de 30% d'hydroxyde de potassium [5].

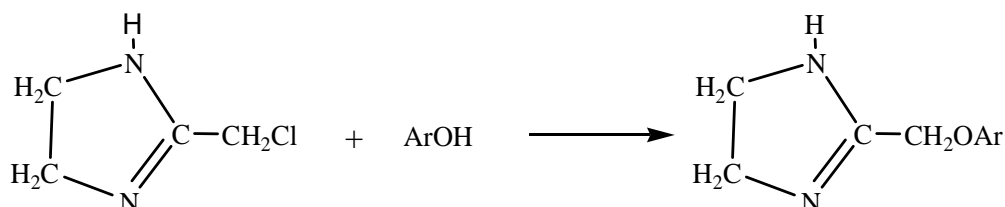
- **Hydrogénation et déshydrogénation :**

Plusieurs auteurs ont obtenus les 2-imidazolines par réduction catalytique des imidazoles [6, 7,8] selon la réaction.

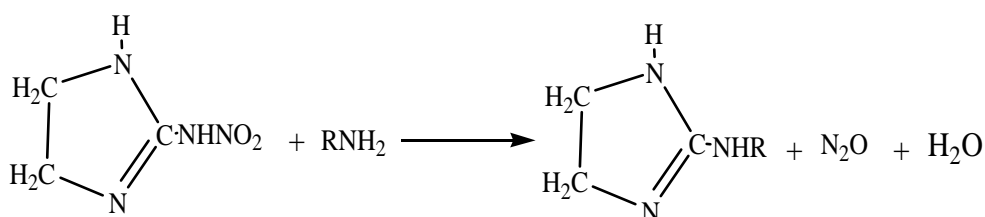


- **Réaction diverse:**

L'alkylation du 2-chlorométhyl-2-imidazoline avec du phénol a permis d'obtenir un composé possédant une activité antihistaminique [9, 10,11] selon la réaction.



Quand le 2-nitroamino-2-imidazoline est chauffé sous reflux avec une amine aliphatique primaire, le dérivé du 2-alkylamino est obtenu [12].



I.3. Toxicité des 2-Imidazolines :

I.3.1. Evaluation pour la santé humaine :

Dans des études utilisant des animaux de laboratoire, les 2-alkyl-2- imidazolines ont généralement démontrée que la toxicité aiguë était bénigne par voies orale et cutanée [13].

I.3.2. Evaluation pour l'environnement :

Les 2-imidazolines possèdent des propriétés chimiques leurs permettant une stabilité durable dans une phase organique tel que le mélange (carburant / huile). L'utilisation des produits actuellement homologués contenant des 2-alkyl-2-imidazolines n'entraînera pas de risques déraisonnables ou effets néfastes pour l'homme et L'environnement [13].

I.4. Les applications des 2-alkyl-2-imidazolines:

- **Émulsion de lubrifiant :**

Les 2-imidazolines ont diverses applications dans la préparation de l'émulsion de lubrifiant où ils sont connues pour agir en tant qu'émulsifiant ; leurs sels de chlorure ou d'acétate, sont aussi capables d'agir en tant qu'émulsifiants et inhibiteurs de corrosion

- **Émulsifiants :**

Sander et cols. [14] ont étudié les émulsifiants contenant des sels d'imidazolium qui sont utiles dans la stabilisation de microémulsion.

- **Corrosion / rouille inhibiteurs :**

Les 2-imidazolines sont employées couramment dans l'industrie pétrolière comme inhibiteurs de corrosion, L'adsorption des sels d'imidazolines sur des surfaces en métal déplacera n'importe quelle eau et formera une couche hydrophobe mono moléculaire sur la surface. Le système le plus efficace pour ce type d'applications serait une solution dans l'huile d'imidazoline, comme l'huile est également à la surface. Le revêtement protecteur est résistant à la corrosion aqueuse et acide [15]

- **Lavage de voiture :**

Les lavages automatiques de voitures incluent souvent un rinçage final rendant l'eau répulsif des carrosseries de voiture. Une huile traditionnelle / à base de solvant de rinçage concentré peut être préparé comme suit

Imidazolines 28.2%, Acide acétique 9.5%, Methylcyclohexanol 15.9%, Huile de joint minérale 18.9%, L'alcool éthoxylate (C10+5EO) 7.6%, ButylOxitol 19.9%

Le produit ci-dessus est un concentré, il peut être dilué dans de l'eau à la concentration désirée et utilisé par le système de lavage de 200 à 400 fois dilué [15]

- **Produits hydrofuges :**

L'imidazoline est appliquée comme base libre dans un solvant non polaire où les dispersions aqueuses du sel acide donneront la résistance à l'eau aux surfaces telles que le bois, le béton, le plâtre et le métal [15].

- **Décapants acides :**

Les 2-imidazolines, l'acide phosphorique, et le kérosène servent de base à de bonnes formulations de nettoyage en métal. Ce type de produit nettoiera le métal et déposera un film résistant à la corrosion pour empêcher une nouvelle attaque.

- **Déshydratation:**

A de faibles concentration et mélangés avec des hydrocarbures ou dans des solvants chlorés, Les 2-imidazolines élimineront les traces d'eau sur les surfaces en acier ou en laiton et déposer un revêtement protecteur qui inhibe en outre toute corrosion.

- **Floculats :**

La charge positive des sels d'imidazolines neutralisera la charge négative de certains silicates. Une suspension aqueuse de silice colloïdale peut être précipitée par l'addition des sels d'imidazolines. Des détergents anioniques peuvent également être éliminés de flux d'effluents à l'aide d'imidazolines.

- **Épaississants d'huile et de graisse :**

Les 2-imidazolines sont connus pour former des complexes avec des bentonites et peuvent donc être utilisés par exemple comme épaississants / gélifiants pour la cire de paraffine.

- **Amélioration de biocide :**

Les 2- imidazolines peuvent être employées pour fabriquer des sels du pentachlorophénol dont leurs utilisations empêchent la formation de rouille.

- **Pulvérisation agricole :**

Notons que les insecticides et autres produits phytosanitaires peuvent être émulsionnés dans l'eau par ajout d'imidazoline ; une application par pulvérisation de ce mélange sur des terres agricoles donnera un bon rendement.

- **Applications de peinture :**

L'ajout des 2-imidazolines dans la peinture est connu pour améliorer l'adhérence de cette dernière, même sur des surfaces mouillées. Notons aussi que les propriétés d'imperméabilisation sont également améliorées.

- **Pharmacologie :**

Zebrowska et cols. [16] ont étudié la valeur pharmacologique des dérivés d'imidazolines. Ces composés lorsqu'ils ont été testés chez des souris et des rats, ils ont constaté par exemple une diminution de l'activité locomotrice, un prolongement de temps de somme ainsi qu'une activité anticonvulsive et les activités antiserotonergique. La toxicité des composés était déterminée.

- **Conclusion**

Les 2-imidazolines ont été synthétisés avec de bons rendements par optimisation. Par leurs structures chimiques, les composés d'imidazolines possèdent de nombreuses applications industrielles.

Autres domaines d'application :

- **Agents et émulsifiants bitumeux :**

L'ajout d'une quantité d'imidazoline (entre 0,1-0,2%) dans une émulsion bitumineuse augmentera l'adhérence au substrat.

- **Agents antistatiques :**

Les 2-imidazolines sont très connus pour leurs propriétés antistatiques surtout lorsqu'ils sont sous forme de sels quaternaires. Ces composés se sont avérés les plus appropriés aux applications des textiles et autres industries du plastique[16].

- **agent dispersant :**

Les composés d'imidazolines ont été entre autre employés dans la dispersion du charbon noir.

- **Applications dans le textile :**

Les 2-imidazolines sont connues pour avoir une multitude d'applications dans l'industrie textile. Nous citons quelques d'applications potentielles :

Détergents résistants à l'acide ; Adhérence améliorée des émulsions anioniques de résine aux fibres ; Stabilité légère améliorée des colorants ; Ramollissants et lubrifiants de tissu.

Le tableur suivant conclues toute cette application dans les secteurs sous

SECTEURS	APPLICATIONS
Domestique	Dispersants, solubilisant, produit cosmétiques
Agriculture	Emulsifiants, dispersants, agents anti- mottant pour engrais
Industrie des textiles et de papier	Agents de lavage, émulsion de lubrifiant, inhibiteur de corrosion
Industrie pharmaceutique	Émulsifiants, agent de flottation et comme additifs
Industrie de polymères	Polymérisation en émulsion
Industrie pétrolière	Inhibiteur de corrosions comme revêtement de protection

CHAPITRE II

LES DIFFERENTES METHODES DE SYNTHESSES

Introduction:

Dans ce chapitre, nous aborderons l'histoire, les méthodes de préparation, structure, réactions et application du 2-alkyl-2-imidazoline, bien que ces matériaux aient été autour pendant long temps ils apprécient toujours des nouveautés en leur chimie et application.

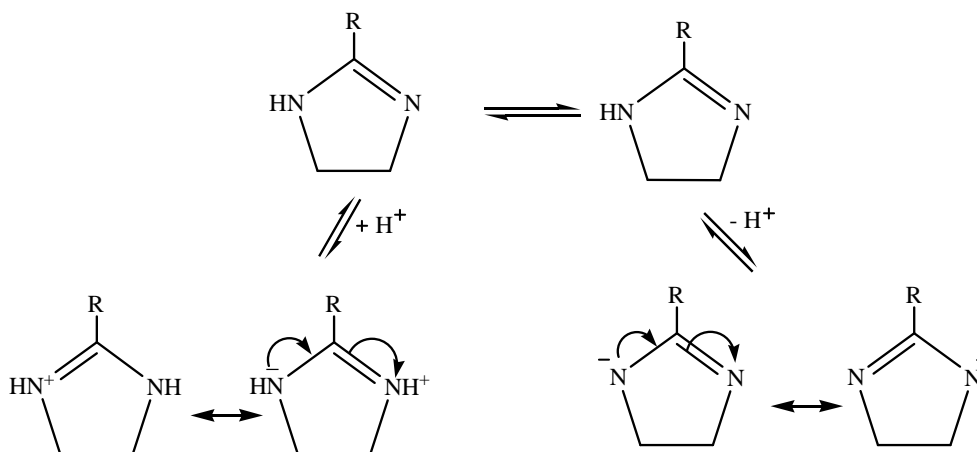
Cette tendance est susceptible de continuer en raison de faible toxicité [17] liée aux 2-alkyl-2-imidazolines et leurs dérivés.

Les 2-alkyl-2-imidazolines sont très utilisés dans les domaines biologique et pharmacologiques Comme anti-hyper inflammatoire [18], anti-hypertensif [19-20], anti-hyper dépressif [21], anti-hyper cholestérol [22] et anti-glycémique [23,24].

Ils sont aussi dans les industries du papier, du textile, des mines, l'agriculture et comme précurseurs dans la synthèse des composés tensioactifs [25,26].

Les 2-imidazolines ou 4,5-dihydro-imidazoles, sont des composés hétérocycliques d'une importance notable.

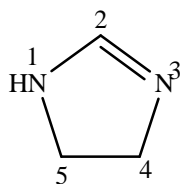
D'un point de vue chimique, les 2-alkyl-2-imidazolines sont des composés amphotères qui à l'état neutre, existent sous deux formes tautomères :



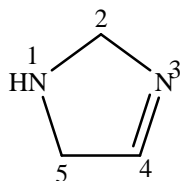
II.1. Nomenclature des imidazolines:

- Ils existent trois imidazolines isomères:

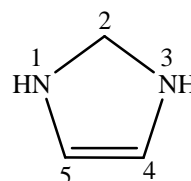
Les 2-imidazoline ; les 3-imidazolines et les 4-imidazolines



2-imidazoline



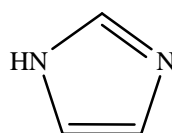
3-imidazoline



4-imidazoline

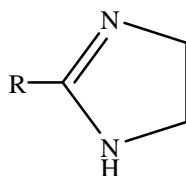
- Les 2-imidazolines sont aussi appelés 4,5-dihydro-imidazoles :

Rappelons que la structure de l'imidazole est :

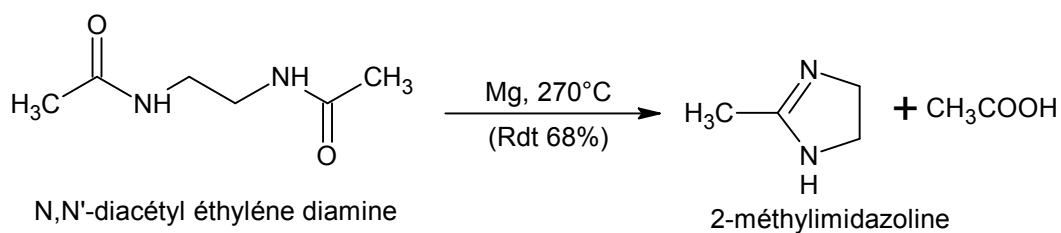


imidazole

Dans ce mémoire, il sera question uniquement de l'isomère 2-imidazoline substitué en position 2 appelé aussi 2-alkyl-2-imidazoline ou 2-alkyl-4,5-dihydro-imidazole de structure suivante :

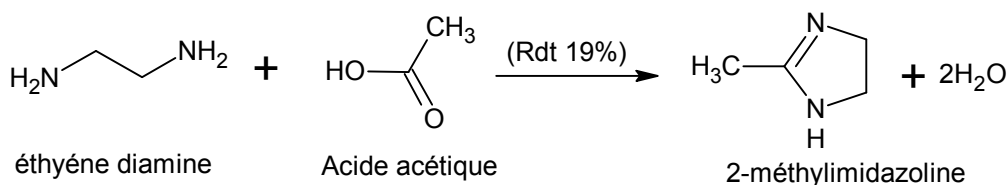


2-alkyl-2-imidazoline



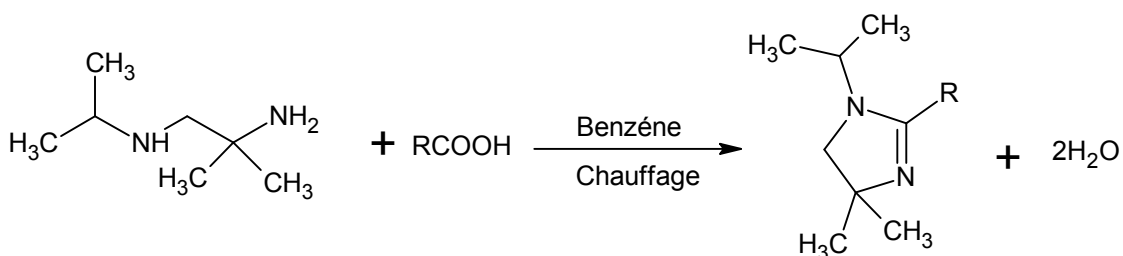
➤ **Réaction 3 :**

Dans la même année, Chitwood et Reid [30] ont synthétisé, le 2-méthyl-2-imidazoline en faisant réagir de l'éthylène diamine sur l'acide acétique avec un rendement faible.



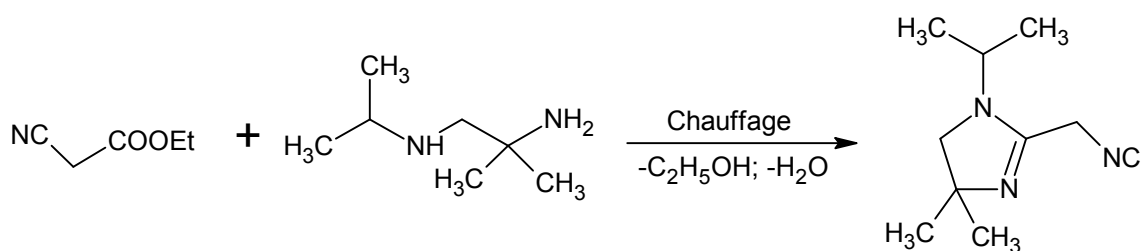
➤ **Réaction 4 :**

En 1948, Riebosomer J. L. a synthétisé les 4,4-diméthyl-2-imidazolines 1,2-di substituées obtenues par condensation d'un dérivé du 1,2-diamine sur un acide carboxylique en présence du benzène, l'eau formée était éliminée par entraînement azéotropique [31]. Dans ces conditions, les rendements sont relativement faibles, et les imidazolines sont obtenues sous forme de sels, l'imidazoline correspondante libre est obtenue après traitement par une solution basique.



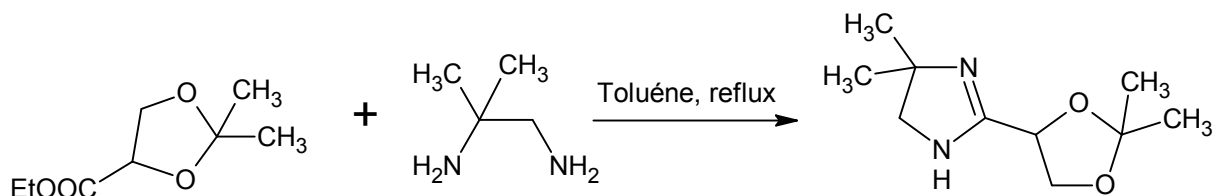
➤ **Réaction 5 :**

Les ester carboxyliques ont aussi été utilisés. La condensation libère une molécule d'alcool et une molécule d'eau, éliminées par distillation azéotropique. Cette méthode a permis d'obtenir des 2-imidazolines possédant des substituant hydrolysables en position 2 comme la 2-(2-cyanométhyl)-2-imidazoline à partir du cyanoacétate d'éthyle et d'une diamine [32]. Le rendement était de 60-70%.



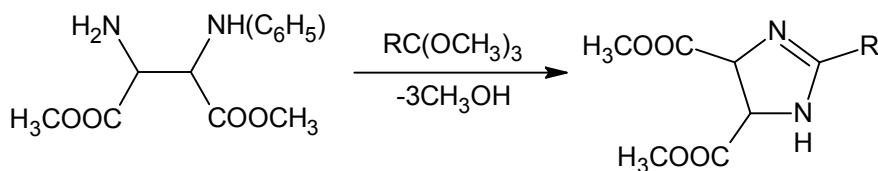
➤ **Réaction 6 :**

La même réaction a été effectuée sur l'acide 2-diméthyl-1,3-dioxalane-4-carboxylique éthyl ester [33].



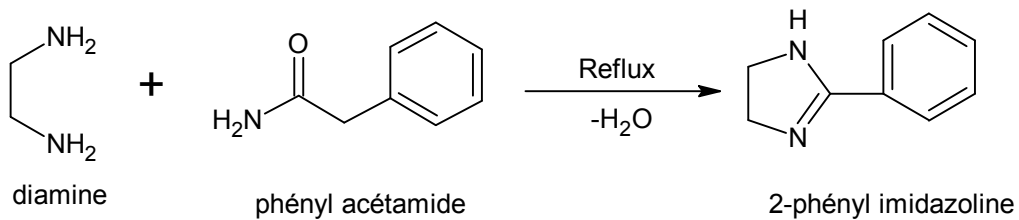
➤ **Réaction 7 :**

L'utilisation des ortho-esters permet aussi l'obtention des 2-imidazolines substituées, mais les rendements restent relativement faibles [34].



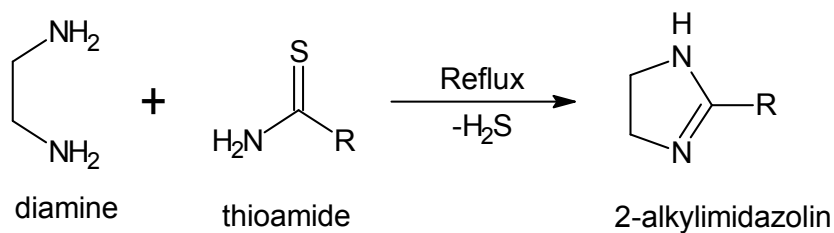
➤ **Réaction 8 :**

Le chauffage d'un excès de éthylène diamine en présence de phénylacétamide à 200° C conduit à la 2-imidazoline correspondant [35]



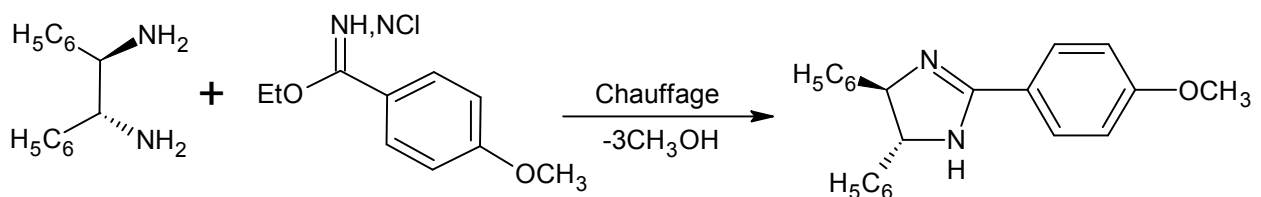
➤ **Réaction 9 :**

Avec les thioamides, la 2-imidazoline est obtenue.



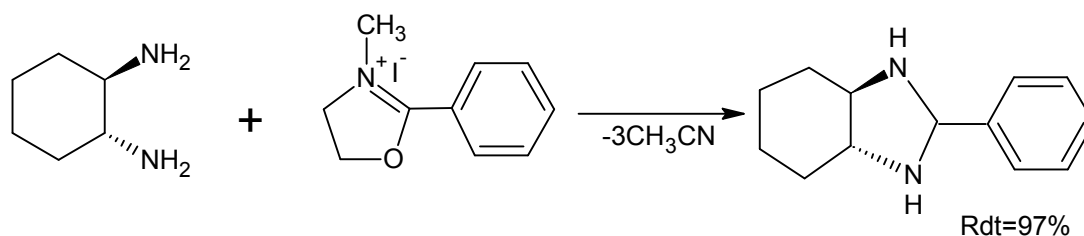
➤ **Réaction 10 :**

Parallèlement à tous ces travaux, l'utilisation des iminoéthers ou de leurs chlorhydrates, favorise la réaction. Chauffés en présence d'une diamine ces derniers conduisent à la 2-imidazoline correspondante avec des rendements de 97% [36].



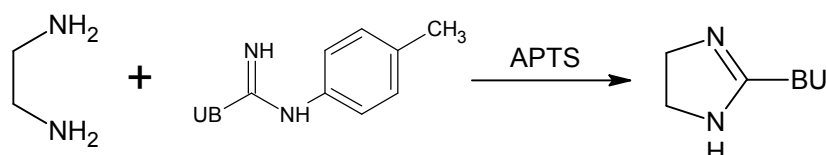
➤ **Réaction 11 :**

Plus récemment, d'autres composés du type 2-imidazoline, avec de rendements élevés, ont été préparés en utilisant des sels d'oxazolinium, plus simples à préparer et à manipuler [37].



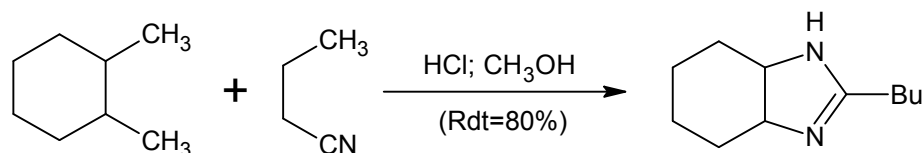
➤ **Réaction 12 :**

Les amidines chauffées en présence d'une diamine vicinale et d'un acide fort conduisent également aux 2-imidazolines [38].



➤ **Réaction 13 :**

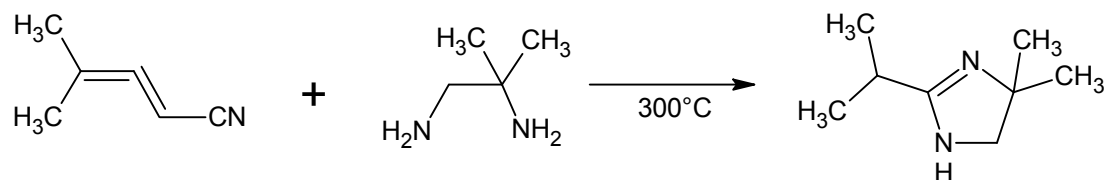
Les nitriles ont aussi été utilisés dans la synthèse de 2-imidazolines. Les diamines réagissent avec les nitriles aromatiques ou aliphatiques à des températures entre 140 et 250°C pour conduire aux 2-imidazolines avec dégagement d'ammoniac. Les rendements obtenus ont été élevés [39]. Néanmoins, cette réaction est relativement lente, cependant une catalyse acide accélérera cette dernière de manière impressionnante.



➤ **Réaction 14 :**

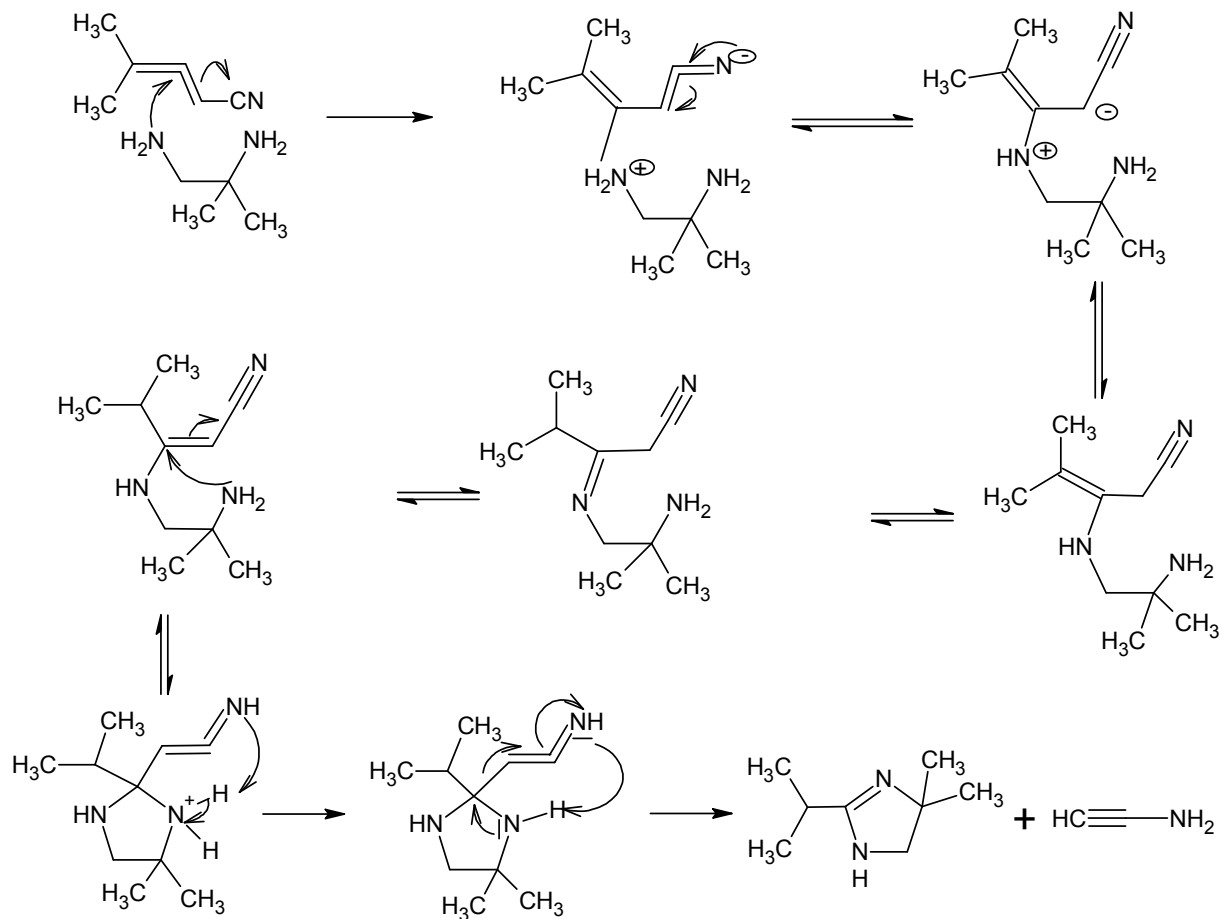
Le mécanisme de cette réaction a été proposé par Oxley et Short [40] qui supposent que les amidines sont des intermédiaires de la réaction, obtenues après addition de l'amine sur le groupe nitrile.

Les nitriles alléniques ou acétyléniques sont aussi de excellents accepteurs de Michael qui peuvent subir une double addition en présence d'une diamine conduisant à la libération d'acétonitrile et à la formation du 2-imidazoline avec de très bons rendement [41].

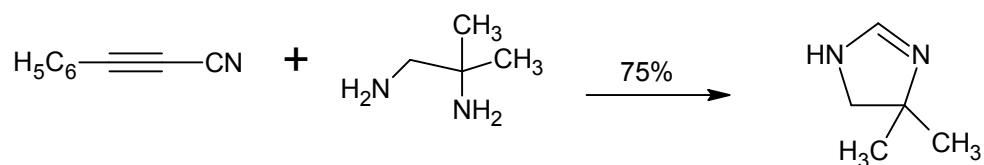


➤ **Réaction 15 :**

Le mécanisme de cette réaction se fait en deux étapes. La première est une simple addition d'un azote de la diamine sur le carbone Sp du système allénique conduisant à la formation d'un nitrile α,β -insaturé. Ce composé non conjugué s'isomérisé via l'amine correspondante vers le nitrile conjugué, qui fait l'office d'accepteur de Michael pour la seconde addition beaucoup plus difficile et nécessite un chauffage vers 300°C du fait la formation d'une imidazolidine intermédiaire qui doit éliminer une molécule d'acétonitrile pour former le 2-imidazoline. Le schéma suivant illustre le mécanisme réactionnel.



Dans le cas des nitriles acétyléniques, le mécanisme est sensiblement identique. La différence provient du fait que l'intermédiaire formé lors de la première addition est conjugué et ne nécessite par conséquent pas d'étape d'isomérisation.



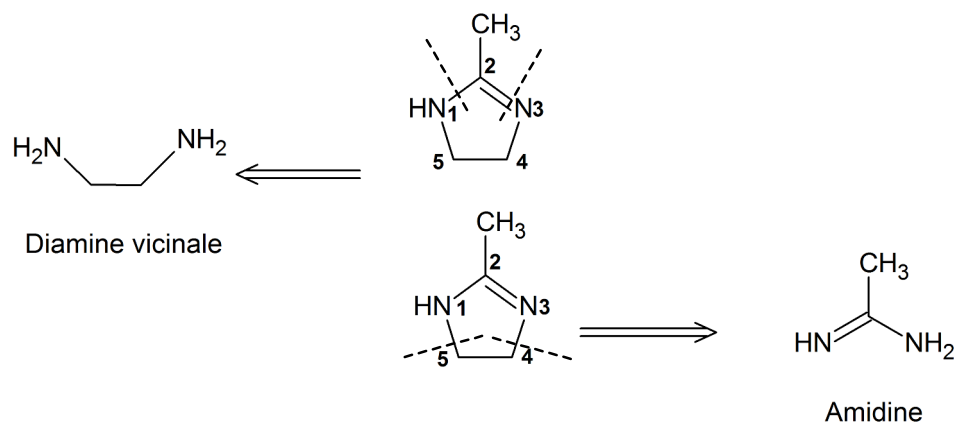
➤ **Réaction 16 :**

Les différentes méthodes présentées précédemment utilisent une diamine et un acide carboxylique ou, d'une manière bien plus efficace, un de ses dérivés azotés.

Les amidines ont été aussi utilisés pour la synthèse des 2-imidazoline

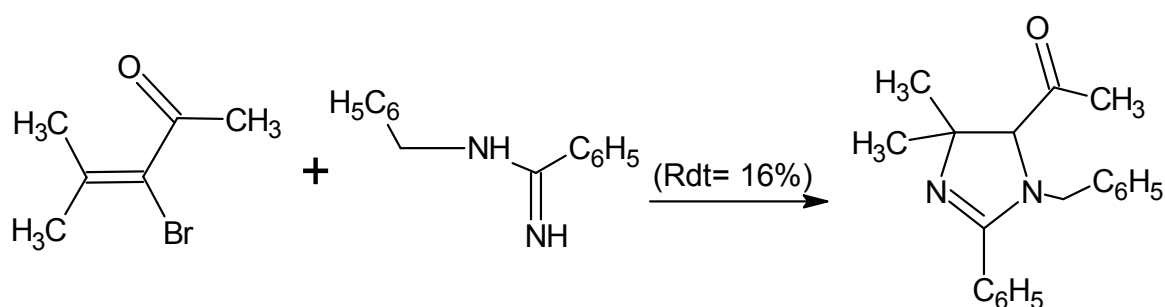
II.2.2. A partir des amidines :

Avec les diamines, les imidazolines étaient formées par cyclisation avec un carbone en position 2 sur les systèmes 3-4-5-1 déjà formé. Avec les amidines, C'est le système 1-2-3 qui est formé, et la cyclisation se fait par l'ajout de deux atomes de carbone en positions 4 et 5.

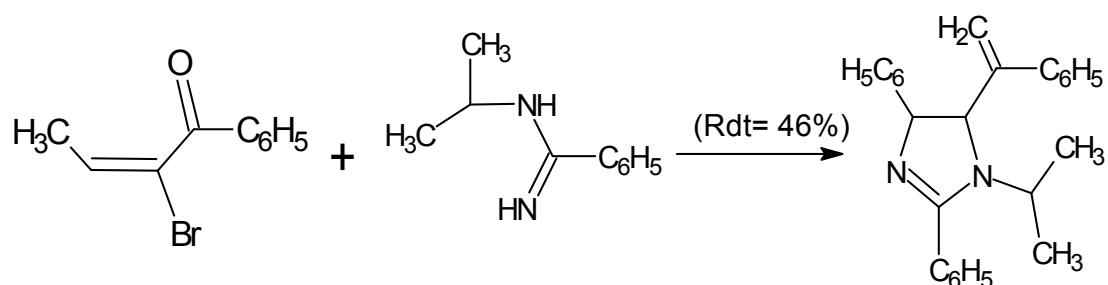


➤ Réaction 17 :

L'addition d'une amidine sur un accepteur de Michael possédant un groupe partant en (généralement un brome) a permis d'obtenir de manière régio et stéréosélective des 2-imidazolines fonctionnalisés [42].

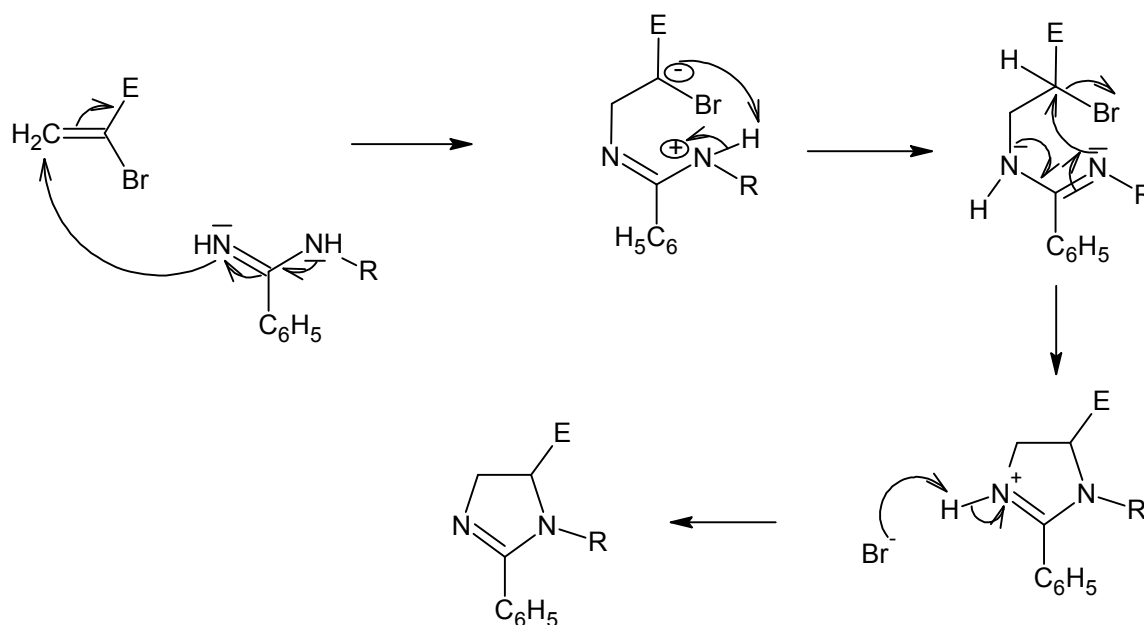


➤ **Réaction 18:**

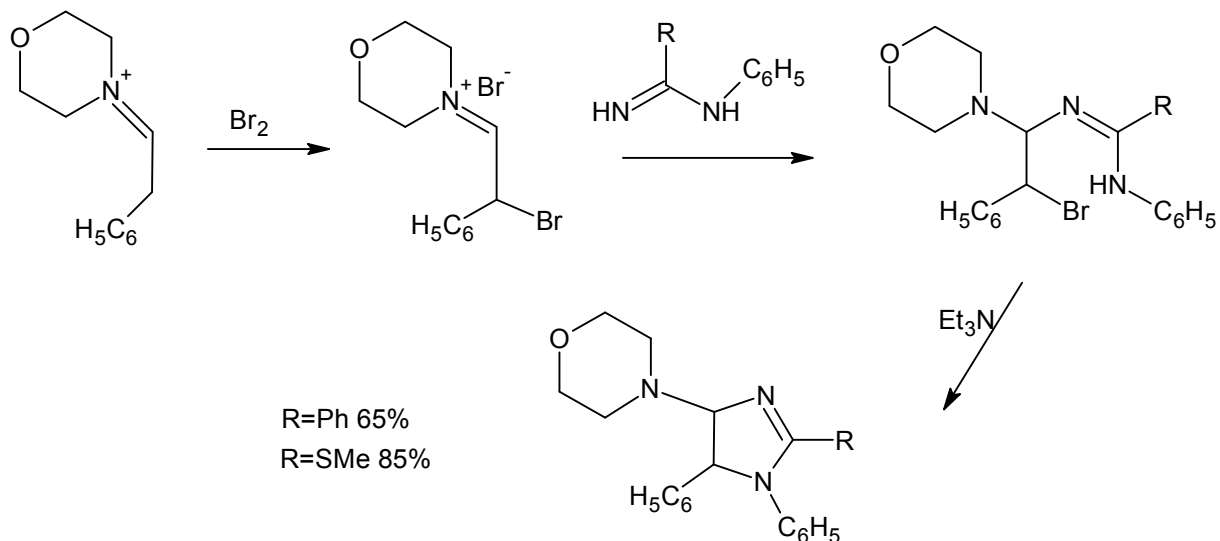


➤ **Réaction 19 :**

L'étude mécanistique de cette réaction se fait en plusieurs étapes:

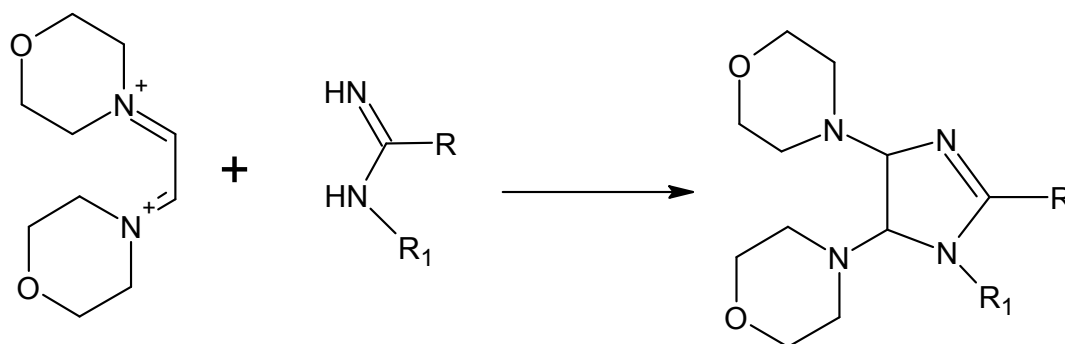


Les rendements sont faibles et les substituant jouent un rôle important dans l'obtention des produits. De même, l'addition d'amidine sur un bromoiminium, facilement obtenu par bromation d'une énamine conduit à la formation du 2-imidazoline avec de bons rendements [43].



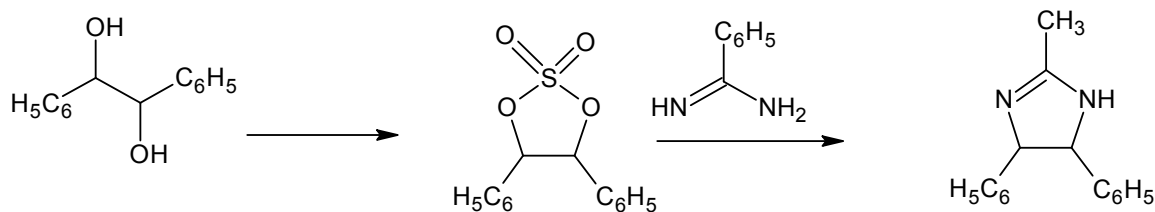
➤ **Réaction 20 :**

Cette méthode a aussi été utilisée sur les dibromo-diiminiums et a donné un bon rendement [44].



➤ **Réaction 21 :**

Pour finir notre étude des amidines, nous décrivons une synthèse des 2-imidazolines à partir de sulfates cycliques [45] facilement obtenus à partir de 1,2-diols synthétisés par la méthode de dihydroxylation de Sharpless selon la réaction.



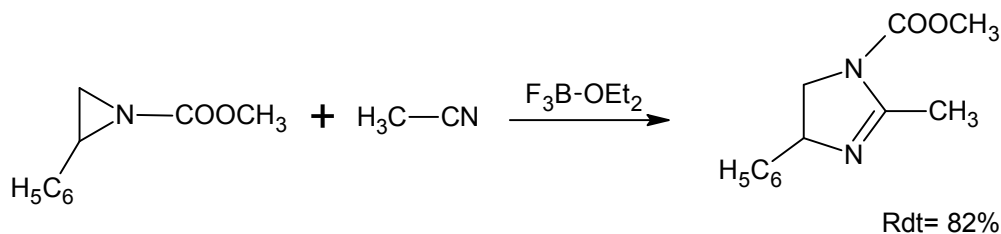
➤ **Réaction 22 :**

Le sulfate cyclique est dans un premier temps ouvert par l'amidine pour conduire à un composé zwitterionique qui cyclise ensuite pour former le 2-imidazoline.

II.2.3. A partir d'autres réactifs :

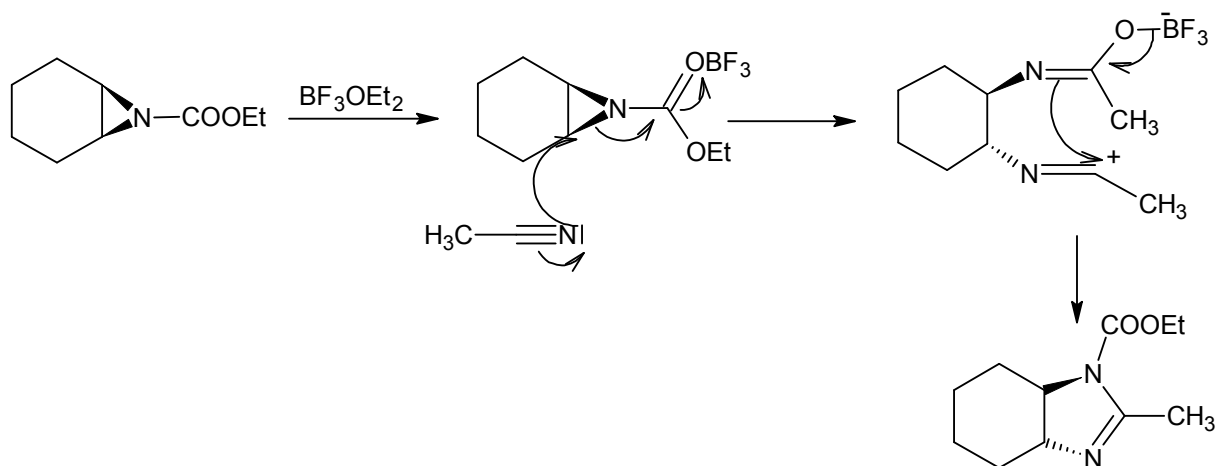
L'utilisation d'autres réactifs, autres que les diamines et les amidines, permettent également d'obtenir des produits du type 2-alkyl-2-imidazoline avec de bons rendements ; les plus couramment utilisés sont les aziridines.

Les *N*-alkoxycarbonylaziridines réagissent avec les nitriles en présence d'un catalyseur acide de Lewis pour conduire aux 2-imidazolines avec de très bons rendements [46].



➤ **Réaction 23 :**

La *N*-alkoxycarbonylaziridine est dans un premier temps activée par l'acide de Lewis, puis elle est ouverte par l'azote du nitrile agissant comme nucléophile, l'azote de l'aziridine attaque alors le carbone du nitrile pour former le cycle de l'imidazoline.

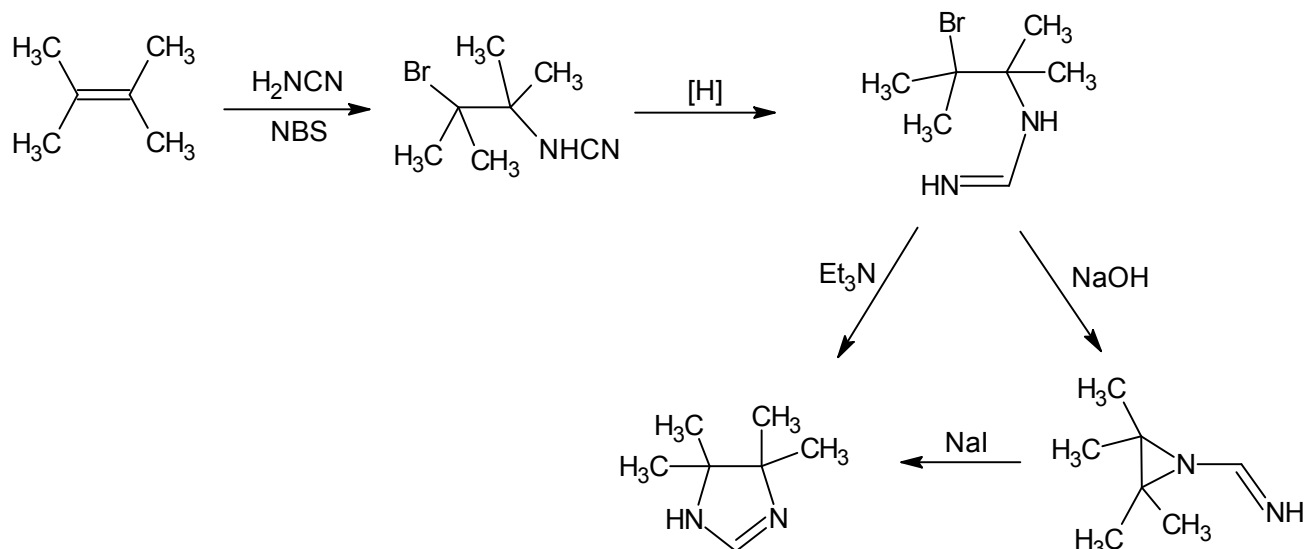


➤ **Réaction 24 :**

Notons qu'en présence d'un acide de Lewis, cette imidazoline est facilement hydrolysée en l'amide-carbamate correspondant.

Cette méthode nécessite de pouvoir synthétiser facilement des aziridines protégées sous forme de carbamate, ce qui est couramment réalisé par addition sur des oléfines soit d'alkoxycarbonylnitrénes, soit d'isocyanate d'iodure suivie d'une alcoolysé et d'un traitement basique [47].

La dernière méthode que nous décrivons ici se base sur l'addition de la cyanamide sur une oléfine en présence de *N*-bromosuccinimide pour conduire à un composé qui est en suite réduit pour donner, après traitement basique, Un imidazoline [48]. Si le traitement basique est effectué grace à une base faible comme la triéthylamine ou le bicarbonate de sodium, l'imidazoline est directement obtenue. par contre, l'utilisation d'une base forte comme de la soude ou un alcoolate de sodium conduit à aziridine, qui peut ensuite être transformée en imidazoline en présence d'iodure de sodium [réaction 25]



❖ **Remarque :**

Nous concluons que les méthodes de synthèse des imidazolines sont nombreuses mais malheureusement elles nécessitent toutes des conditions dures, de temps de réaction longue et la majorité d'entre elles donnent des rendements faibles dus à la présence de produits secondaires.

Conclusion :

D'après la littérature, la synthèse des 2-alkyl-imidazolines à partir des diamines et de leurs dérivés sur les amides, les thioamides, les imines, les sels d'oxazolinium, les nitriles, les acides carboxyliques et leurs dérivés a donné des rendements faibles.

Ces rendements faibles en imidazoline ont été aussi obtenus avec les amidines sur d'autres réactifs.

CHAPITRE III

SYNTHESE D'IMIDAZOLINE GRASSE

Introduction :

Les 2-alkyl-2-imidazolines peuvent être obtenus à partir des acides carboxyliques [49], des esters [50], nitriles [51,52], ortho esters [53], hydroxyamides [54] ainsi que d'autres réactifs.

Ces composés sont aussi très utilisés comme produits intermédiaires dans la synthèse organique. Dans notre laboratoire, les 2-alkyl-2-imidazolines sont utilisés comme précurseurs dans la synthèse des composés tensioactifs cationiques, ce qui nous a permis à les synthétiser et à les caractériser.

III.1. Synthèse des 2-imidazolines grasses :

III.1.1. A Partir des acides carboxyliques :

Wadman et Chwala [55] ont synthétisé les 2-alkyl-2-imidazolines grasses à partir d'acides gras et de l'éthylène diamine selon la réaction suivante:

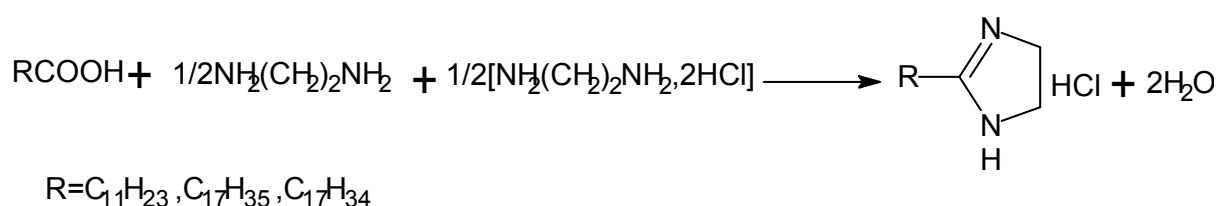


Schéma1

L'utilisation de l'éthylène diamine sous forme de chlorhydrate bloque la réactivité d'un deux atomes d'azote et cela favorisera la réaction de cyclisation. Le tableau suivant illustre les conditions opératoires de cette réaction.

Tableau 1 : conditions opératoires de la réaction

R	Temps de reaction (h)	Temperature (°C)
C ₁₁ H ₂₃	3	300
C ₁₇ H ₃₅	3	300
C ₁₇ H ₃₄ (=)	3	300

III.1.2. A partir des nitriles :

La synthèse des 2-alkyl-imidazolines à partir des nitriles et de l'éthylène diamine en présence de catalyseurs (Schéma 2) ont été faites par plusieurs chercheurs [57].

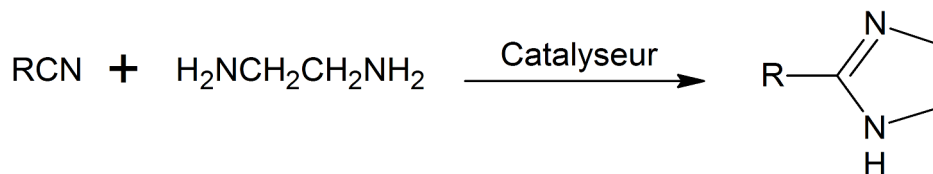


Schéma 2

Il faut noter que cette réaction a montré des inconvénients [57] qui sont illustrés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Les inconvénients de cette réaction

Catalyseurs	Inconvénient
Sans catalyseur	Température de réaction élevée
H ₂ S	temps de réaction longue (4jours)
HCl /EtOH	Rendement faible ; temps de réaction longue (12h à 24h) ; Plusieurs étapes
CuCl /MeOH	temps de réaction longue ; Rendement faible ; Grande quantité de catalyseur
CS ₂	Rendement faible ; Température de réaction élevée

En plus de ces inconvénients, cette réaction donne un mélange de produit à savoir des amides, des diamides et des imidazolines ; ce qui rend leurs purification plus difficile à réaliser

III.1.3. A partir des dérivés diamines :

La réaction des acides gras sur les dérivés diaminés a fait l'objet de plusieurs travaux. Le tableau ci-dessous résume les conditions opératoires, les réactifs utilisés ainsi que les rendements en imidazoline.

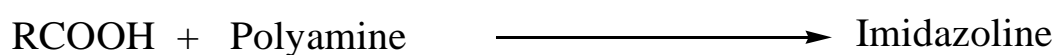


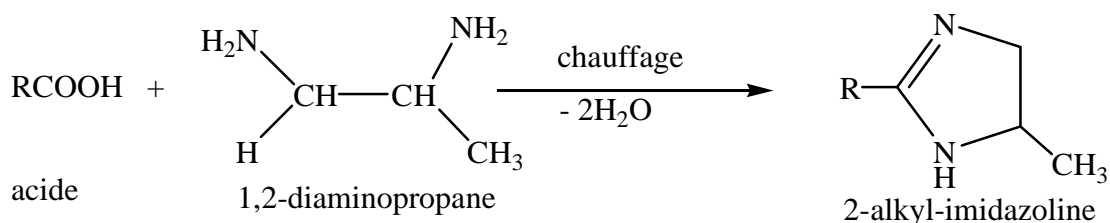
Tableau 4 : condition opératoires de la réaction

Année	RCOOH	Reactifs	Temp. (°C)	Temps (h)	Rdt (%)
1940 [58]	Laurique	NH ₂ -(CH ₂)-NH-(CH ₂) ₂ -NH	250-290	8	65
1951 [59]	Oléique	NH ₂ -(CH ₂) ₂ -NH-(CH ₂) ₂ -OH	225-250	16	77
1976 [60]	Stéarique	(H ₂ N-C ₂ H ₄) ₂ óNH	180-250	8-12	86
1976 [61]	Oléique	(H ₂ N-C ₂ H ₄) ₂ óNH	150	Non ment.	85
1981 [62]	Oléique	NH ₂ -(CH ₂) ₂ -NH-(CH ₂)-X ; X=(NH ₂ ; OH)	210	24	92
1983 [63]	C ₁₂ -C ₁₈	Diéthylène triamine (DETA)	150	8	92
1984 [64]	C ₁₂ -C ₁₈	Diéthylène triamine (DETA)	150	8	92

III.2. REACTION DES COMPOSES DIAMINES SUR LES ACIDES GRAS :

III.2.1. Réaction du 1,2-diamino propane sur les acides gras (réaction de Domanska A. et Ropuszynskis S.)

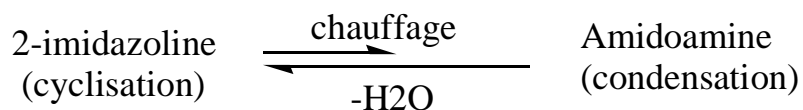
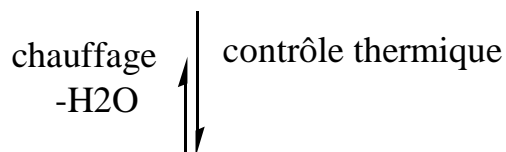
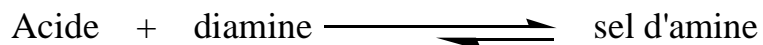
Nous nous sommes basés sur les travaux de Domanska A. et Ropusznski S. [65] qui ont synthétisé les 2-alkyl-imidazolines à partir d'acide gras avec un excès de la 1,2-diamino propane. Les réactifs sont portés à reflux dans l'œ-xylène ou le toluène pendant huit heures. Le mélange réactionnel est traité par le n-butanol. Après filtration le produit est recristallisé dans l'éthanol /éther avec un rendement intéressant.



R = - C₁₁H₂₃ ; - C₁₅H₃₁ ; - C₁₇H₃₅

Schéma3

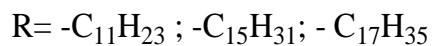
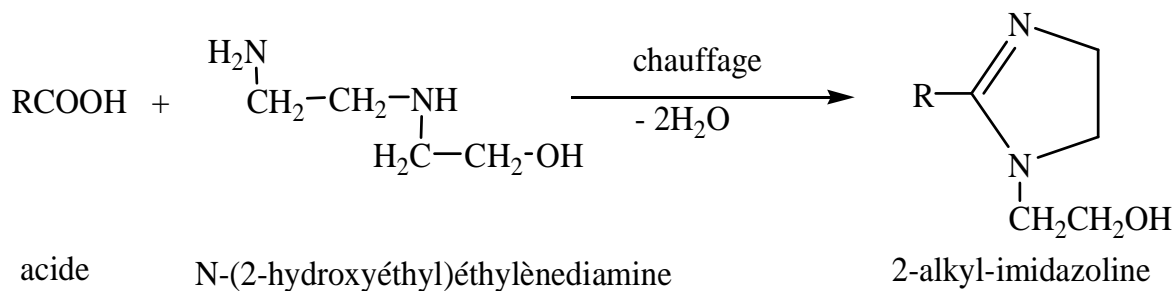
Nous avons donc retenu cette méthode qui présente un bon rendement pour synthétiser les 2-alkyl-2-imidazolines grasses dont la réaction globale est :



III.2.2. Etude de la réaction du N-(2-hydroxyéthyl) éthylène diamine (HEEDA) sur les acides gras :

- Réaction

Nous avons remplacé la 1,2-diamino propane par la N-(2-hydroxyéthyl) éthylène diamine



2- Mode opératoire:

Dans un ballon bicol, 20,24 ml (0,2moles) du N-(2-hydroxyéthyl) éthylène diamine est chauffée sous agitation dans 20 ml de toluène, 10g d'acide gras (laurique, palmitique, stéarique) sont ajoutés par petite quantités ; le tout est chauffé à une température qui avoisine les 250°C. Le montage est équipé d'un Dean-Stark qui sert à récupérer l'eau formée au cours de la réaction par entrainement azéotropique.

Le solvant et l'excès du HEEDA sont éliminés par évaporation. Le composé obtenu est traité par le butanol-1. Après filtration et évaporation du solvant, le produit a été recristallisé dans l'éthanol.

3-Résultats :

Le tableau suivant illustre les résultats obtenus :

Tableau 5 : propriété physique du produit

R	Diamine	Temp.de reaction (°C)	Temps de reaction (h)	Imidazoline	
				P.f.(°C)	Rdt (%)
C ₁₁ H ₂₃	HEEDA	240-250	8	86	47,09
C ₁₅ H ₃₁	HEEDA	240-250	8	91	61,26
C ₁₇ H ₃₅	HEEDA	240-250	8	82	61,83

III.2.3. ETUDES SPECTROSCOPIQUES INFRAROUGE :

a- Le spectre infra rouge de 1-(2-Hydroxyethyl)-2-Undécyle-2-imidazoline :

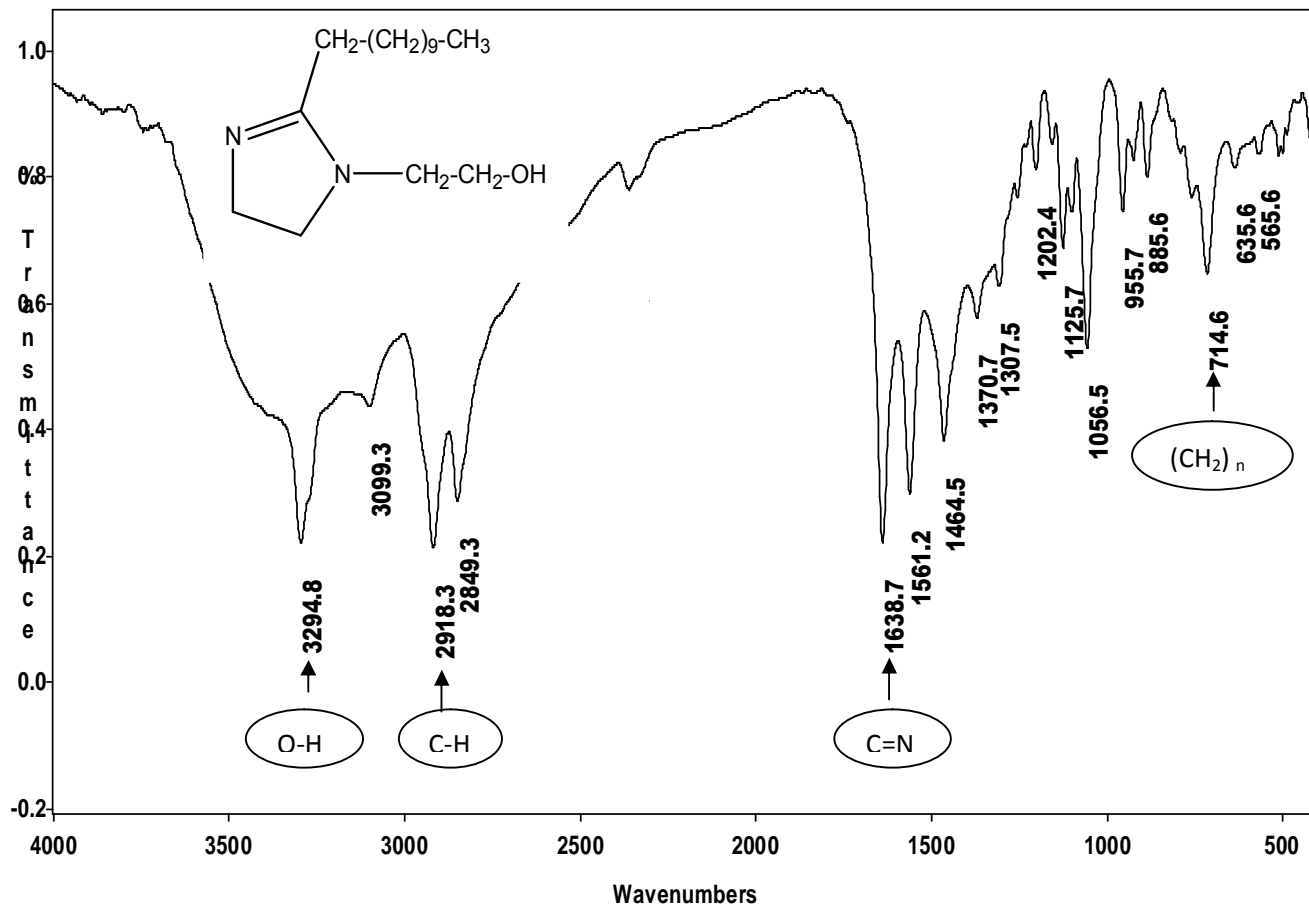


Figure III.1 :

- La formation d'imidazoline a été confirmée par les résultats FTIR indiquant [65]
- Une bande d'absorption d'intensité moyenne qui s'étend vers 3294.8cm^{-1} , attribué au groupement hydroxy.
- Une bande d'absorption intense située vers 2918.3cm^{-1} , correspondant à l'élongation de C-H.
- Une bande d'absorption vers 1638.7cm^{-1} caractéristique de la fonction imine cyclique C=N
- Une bande d'absorption située à 714.6cm^{-1} , attribuable au squelette $(\text{CH}_2)_n$

- Dans notre spectre il existe d'autres groupements tel que le groupement amine N-H qui correspond à l'intervalle $[1020-1320] \text{ cm}^{-1}$.

b- Spectre infra rouge de 1-(2-Hydroxyethyl)-2-Pentadécyl-imidazoline:

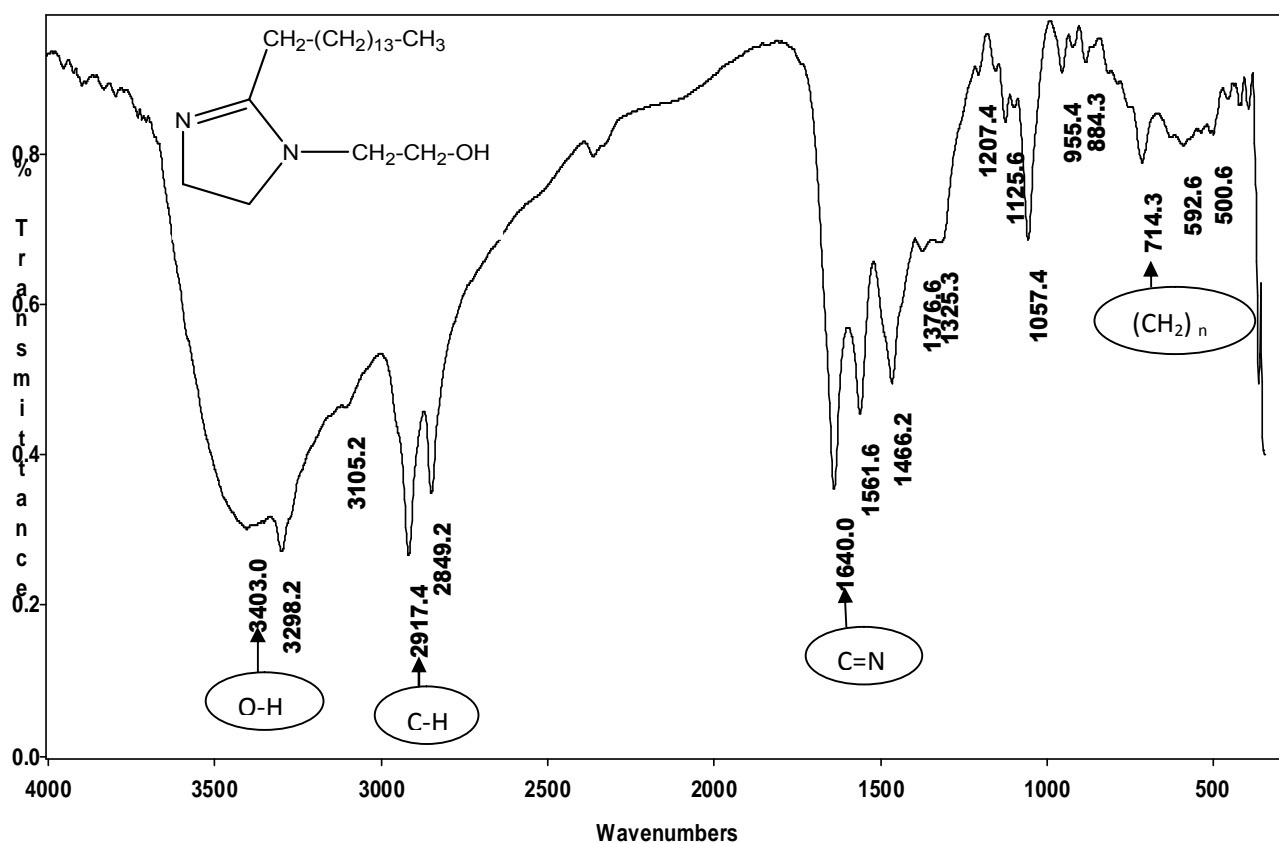


Figure III.2 :

- La formation d'imidazoline a été confirmée par les résultats FTIR indiquant pour l'acide palmitique [67] :

- Le spectre IR montre les bandes d'absorption caractéristiques des groupements OH et C-H à $3403,0 \text{ cm}^{-1}$ et $2917,4 \text{ cm}^{-1}$. La bande d'absorption caractéristique du groupement C=N apparaît à $1640,0 \text{ cm}^{-1}$. La bande d'absorption caractéristique du groupement $(\text{CH}_2)_n$ apparaît à $714,3 \text{ cm}^{-1}$

c- Spectre infra rouge du 1-(2-Hydroxyethyl)-2-Heptadécyl-imidazoline :

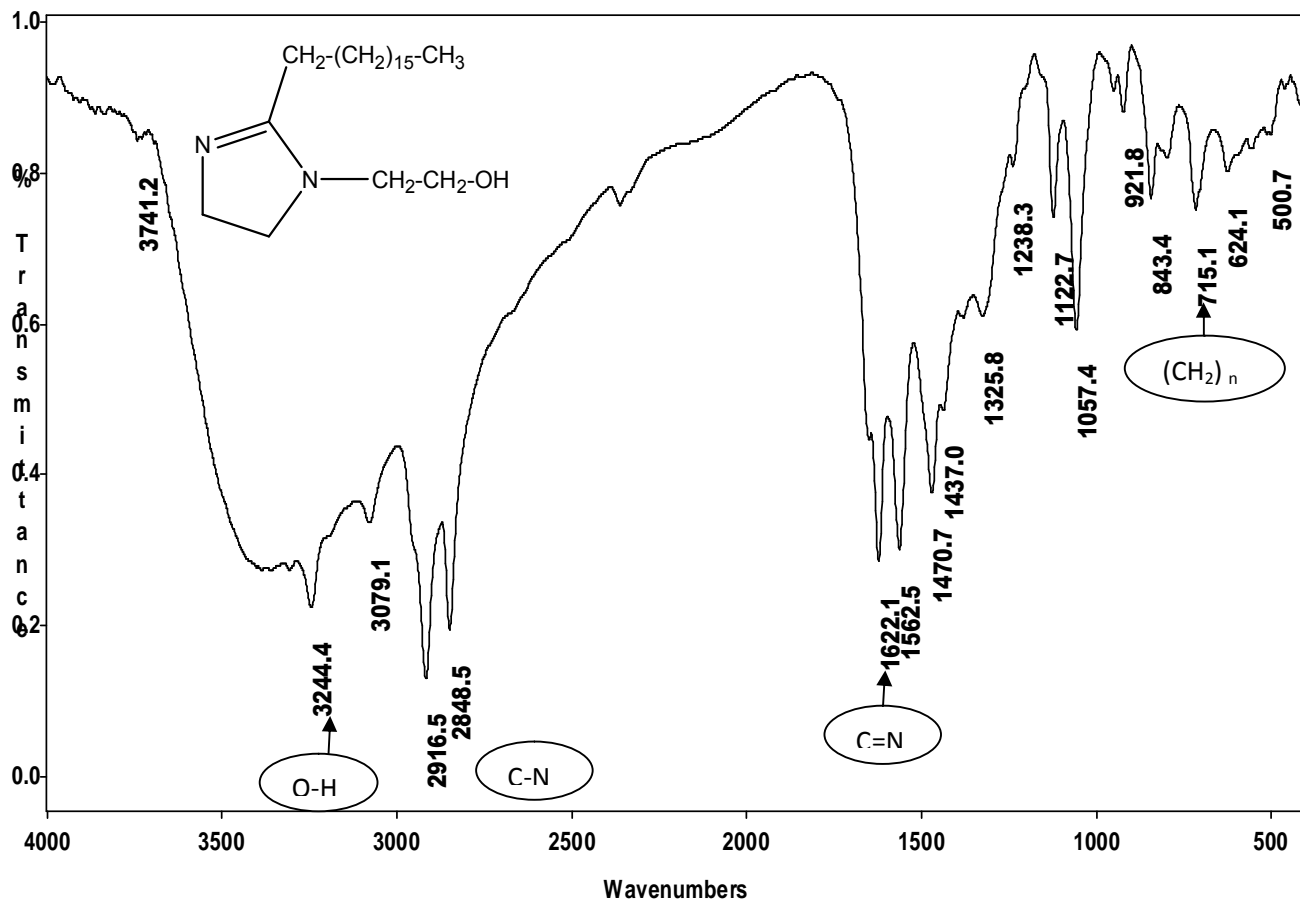


Figure III.3:

- La formation d'imidazoline a été confirmée par les résultats FTIR indiquant pour l'acide stéarique [67]:

- Le spectre IR montre les bandes d'absorption caractéristiques des groupements OH et C-H à $3244,4\text{cm}^{-1}$ et $2916,5\text{cm}^{-1}$. La bande d'absorption caractéristique du groupement C=N apparaît à $1622,1\text{ cm}^{-1}$. La bande d'absorption caractéristique du groupement $(\text{CH}_2)_n$ apparaît à $715,1\text{ cm}^{-1}$.

Conclusion :

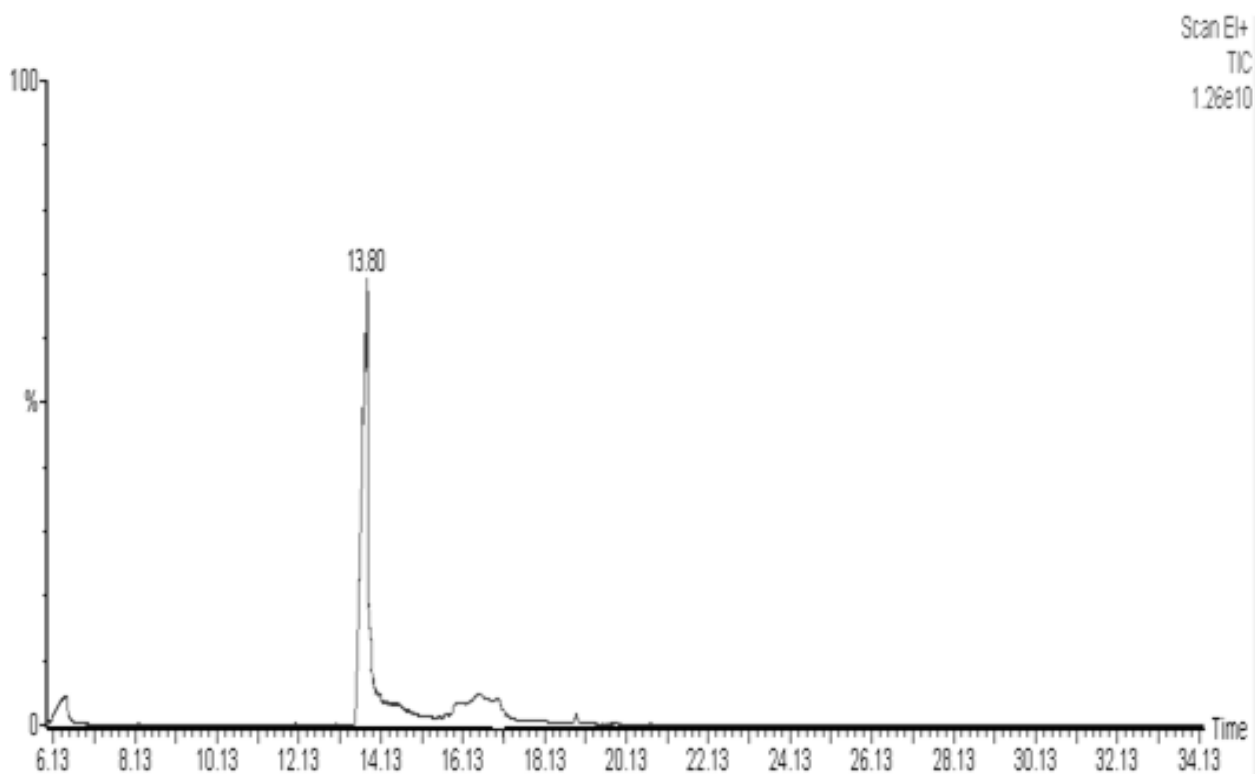
Les résultats des différents spectres infrarouges montrent une corrélation importante avec ceux obtenus par différentes études bibliographiques [67]. Il faut noter que la présence de la bande relative à la liaison C=N ($1600\text{-}1640\text{cm}^{-1}$) permet de confirmer la présence du cycle imidazolinique.

- **Analyse par Spectre de masse :**

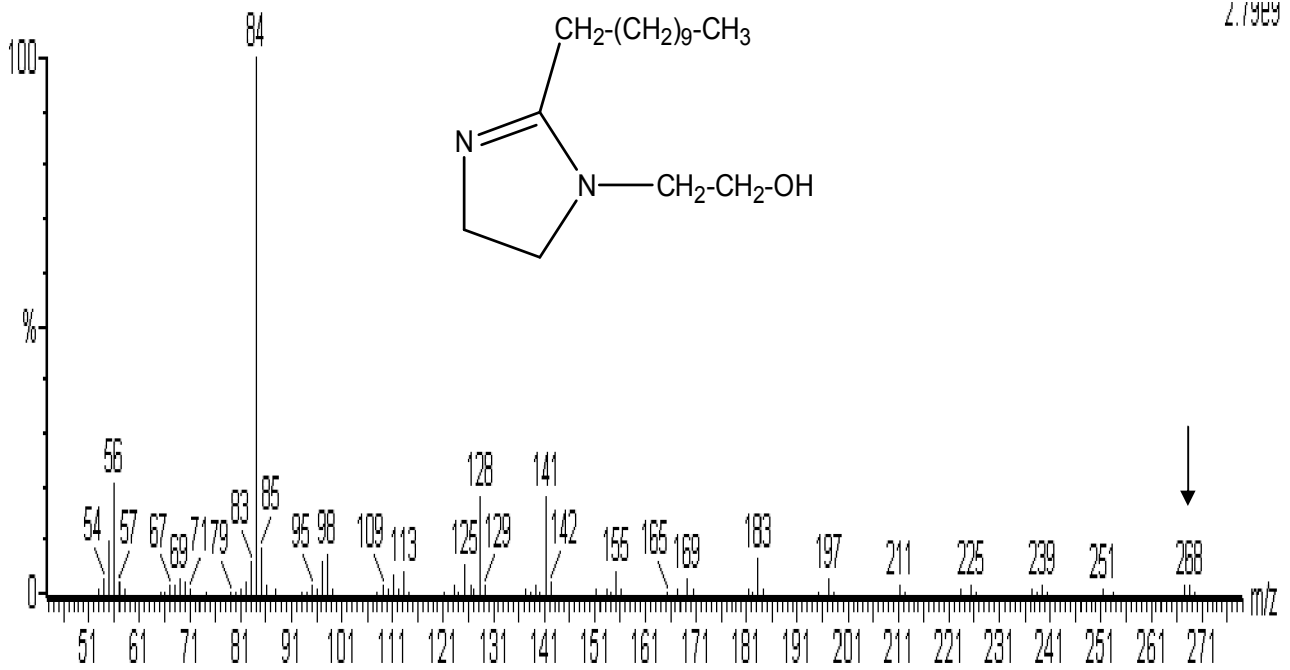
L'analyse a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) qui confirment la masse molaire des composés synthétisés :

a- Le spectre de masse de 1-(2-Hydroxyethyl)-2-Undécyle-2-imidazoline :

- Le spectre de masse montre le pic de l'ion moléculaire du 1-(2-hydroxyethyl)-2-undécyl-2-imidazoline et leur Fragmentation avec : $R=C_{11}H_{23}$;
m /z=268g /mol



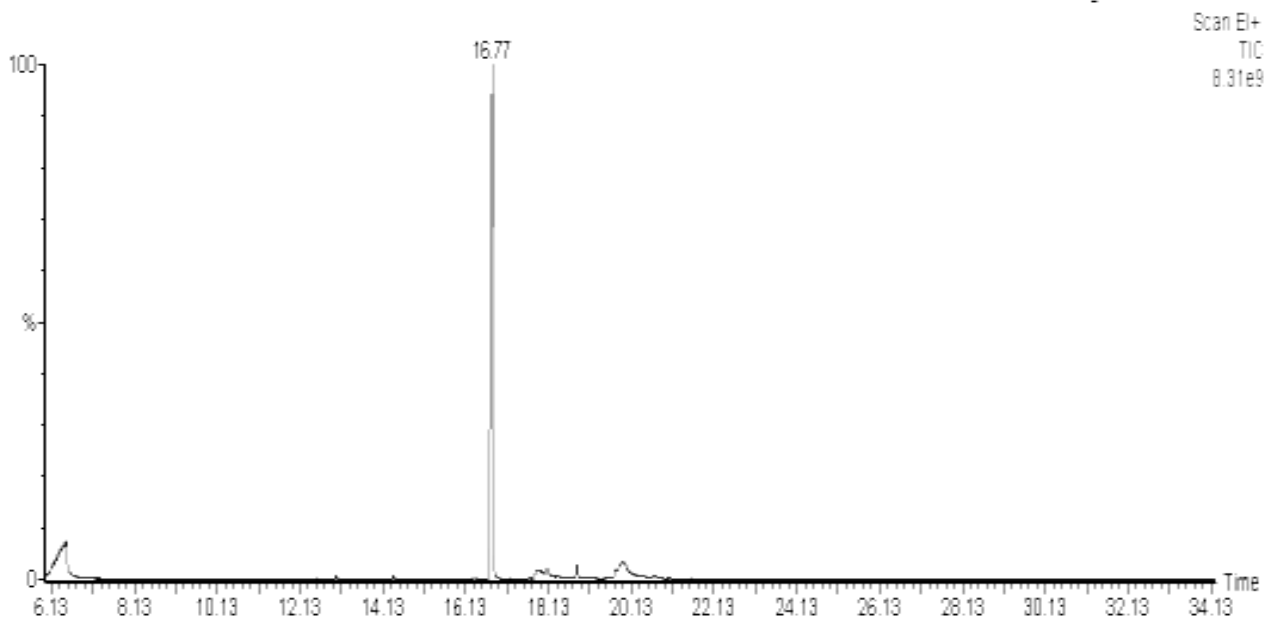
- Spectre du pic a temps de rétention (RT) égal à 13.80mn.



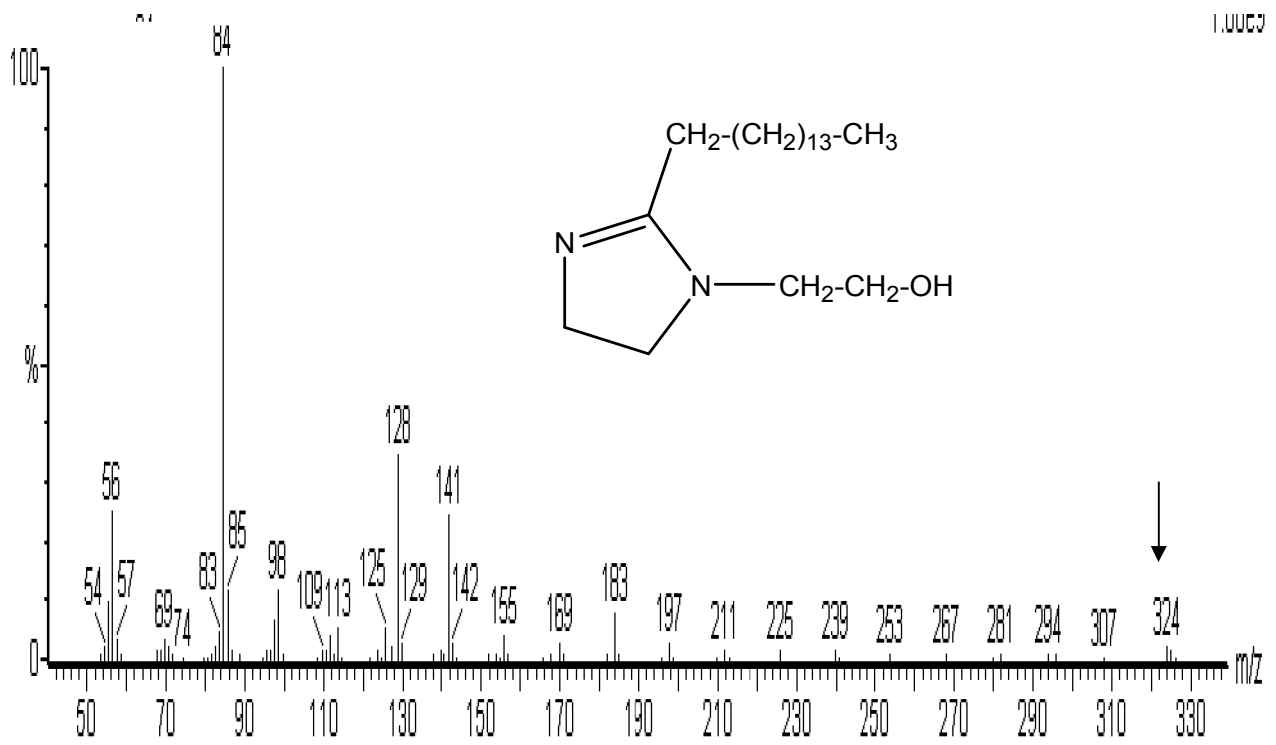
Signalons que le pic de base pour identifier l'imidazoline correspond à $m/z=84$.

b- Spectre de masse de 1-(2-Hydroxyethyl)-2-Pentadécyl-imidazoline:

- Le spectre de masse montre le pic de l'ion moléculaire du 1-(2-hydroxyethyl)-2-pentadécyl-2-imidazoline et leur Fragmentation avec : $R=C_{15}H_{31}$;
 $m/z=324g/mol$



- Spectre du pic a temps de rétention (RT) égal à 16.77mn.



Signalons que le pic de base pour identifier l'imidazoline correspond à $m/z=84$.

Conclusion générale et perspectives :

Bien que les 2-alkyl-2-imidazolines qui sont des composés hétérocycliques, s'obtiennent par différentes méthodes, nous avons choisi celle dont la matière première était disponible, en l'occurrence, les acides carboxyliques. Il faut noter que cette réaction moins d'étapes et de réactifs. Les produits obtenus ont été caractérisés par certaines analyses spectroscopiques telles que la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie de masse.

Vu le bon rendement obtenu par Domanska, nous nous sommes basés sur sa méthode pour synthétiser les 2-alkyl-2-imidazolines. Nous avons remplacé la 1,2-diamino propane par un dérivé de l'éthylène diamine, la N-(2-hydroxyéthyl)-éthylène diamine (HEED)

Avec cette méthode, la réaction a été faite à reflux et l'eau formée pendant la réaction a été éliminée par entraînement azéotropique. La réaction de cyclisation a eu lieu, avec obtention des 2-alkyl-2-imidazolines. Des rendements appréciables ont été obtenus avec tous les difficultés que nous avons eu pour les purifier.

Ce travail pourrait être développé et cela pour optimiser les rendements en imidazoline et de favoriser la réaction de cyclisation, nous envisageons l'utilisation :

- Des catalyseurs
- Autres dérivés de l'éthylène diamine ayant des températures d'ébullition élevées
- Par micro-ondes

Une analyse spectroscopique plus approfondi telle que la résonance magnétique nucléaire du proton (H^1) et du carbone13 (^{13}C) ainsi que l'analyse élémentaire (C, H, N) serai souhaitable pour pouvoir confirmer les structures de nos composés.

Enfin, nous proposons de poursuivre ce travail par une étude approfondie sur le comportement et l'activité de ces molécules dans certains domaines tels que le domaine biologique et pharmaceutique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



Références Bibliographiques :

[1]-A. W. Hofmann, *Ber.* 21, 1888, 2332.

[2]-E. Waldman U.S. Pat 3,711,404 1973; A. Chwala, U.S. Pat 2,211,001 1940; B.G. Wilkes, A.L. Wilson, U.S. Pat 2, 268, 273 1941; P.F. Tryon, U.S. Pat 2.520, 102 1950, H. Shonle, E. Shepard, U.S. Pat 2,493, 318, 2, 493, 320, 2, 493, 321, 2, 493, 322 1950; W.B. Hughes, U.S. Pat 2, 846,440 1958; D. Redmore, U.S. Pat 3, 711, 404 1973; H. Mannheimer, U.S. Pat 2,773, 068 1956; C.E. Johnson, U.S. Pat 2,985, 662 1961; W.B. Hughes, U.S. Pat 2,918,474 1959.

[3]-J. *Oleo Sci.*, Vol. 55, No. 7,319-329 2006

[4]-Chitwood, H. C., and Reid, E. E.:*J. Am. Chem. Soc.* 57, 2424, 1935.

[5]-Hawkins, W.L., and Biggs, B.S.: *J. Am. Chem. Soc.* 71, 2530-1, 1949.

[6]- Henry, R.A., and Dehn, W. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 71, 2297, 1949.

[7]-Hartmann, M., and Panizzon, L.: *Helv. Chim. Acta* 21,169, 1938.

[8]-Waser, E., and Gratos, A.: *Helv. Chim. Acta.* 11,944, 1928.

[9]-Winans, C. F., and Adkins, H.: *J. Am. Chem. Soc.* 55, 2051 1933.

[10]-Dahlbom, R.: *Swedish patent* 128,826 (July 25, 1950; *Swedish patent* 129,165 (August 22, 1950); *Chem. Abstracts* 45, 3424 1951.

[11]-Dahlbom, R., and Sjogren, B.: *Acta Chem. Scand.* 1, 777 1948.

[12]-Urech, E., Marxer, A., and Miescher, K.: *Helv. Chim. Acta* 33, 1386 (1950);*Chem. Abstracts* 45, 2478, 1951.

[13]-United. States Environment protection Agency

Prevention, Pesticides and Toxic substances (7508W)

EPA- 738-F-95-034 August 1995.

[14]-L.H.SANDAERS. U.S. Pat. 4 464 288, 1984.

[15]-P. MCCORMACK. P. JONES and S.J. ROWLAND. *Liquid Chromatography/ Electropray Ionization Mass Spectrometric Investigations of Imidazoline corrosion Inhibition In Crude Oil, Rapid commun. Mass spectrum. Vol.16,2002.*

[16]-I. ZEBROWSKA-LUPINA. M STELMASIAK, G. OSSOWKA, A. POROWSKA, M. JUSZKIEWICZ and Z. KLEINROCK, *Pharmacological Studies On New Derivatives Of Imidazoline -2-One And Imidazoline-2-Thione. Aeta Pol. Pharm., Vol. 43, pp. 180-188***1986.**

[17]-Schwartz A. M.; *Surface Active Agents and Detergents; Robert E. Knieger, Publishing company Huntington New York; 1977.*

[18]-Ueno, M. ; Imaizumi, K.; Sugita, T.; Takata, Takheshita, M. *Int. J. Immunopharmacol. 17, 597-603. 1995.*

[19]-Schorderet, M. *In Pharmacologie : Des concepts Fondamentaux aux Applications Thérapeutiques ; Frison-Roche : Paris, pp 130-153. 1992.*

[20]- (a) Blancafort, P. *Drugs Future, 3, 592, (1978) ; (b) Serradell, M. N. ; Castaner , J. Drugs Future, 6, 470. 1986.*

[21]-Vizi, E. *S. Med. Res. Rev., 6, 431-449. 1986.*

[22]-Li, H. Y.; Drummond, S.; De Lucca, I. ; Boswell, G. A. *Tetrahedron, 52, 11153-11162. 1996.*

[23]-Wang, X., Rondu, F.; Lamouri, A.; Dokhan, R.; Marc, S. ; Touboul, E. ; Pfeiffer, B. ; Manechez, D. ; Renard, P. ; Guardiola-Lemaitre, B. ; Godfroid, J.-J. ; Ktorza, A. ; Penicaud, L. *J. Pharmacol. Exp.Ther, 278, 82-89. 1996.*

[24]-Chan, S. *Clin. Sci., 85, 671-677. 1993.*

[25]-R. et J. Riebsomer, *chem., rev, 54, 593-613. 1954.*

[26]-Kratby, Zdenec, *Ropa Uhlie, 14, 12, 650-2. 1972.*

[27]-Hofmann *Ber. 1888, 21, 2332.*

[28]-Ladenburg A. *Ber. 1894,27, 2952.*

[29]-Hofmann *Ber. 1935,23,2432.*

- [30]-Chitwood H. C., Reid E. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 2424.
- [31]-Riebsomer J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 1629.
- [32]-Pachter I. J., Riebsomer J. L. *J. Org. Chem.* **1950**, 15, 909.
- [33]-Bieräugel H., Plemp R., Pandit U. K. *Heterocycles* **1980**, 14, 947.
- Bieräugel H., Plemp R., Pandit U. K. Tetrahedron* **1983**, 39, 3987.
- [34]-Baumgartner H., O'Sullivan A. C. *Tetrahedron* **1997**, 53, 2775
- [35]- Melander B. O., Askelöf E. E. *Swedish Patent* 121,537. *Chem Abstr.* **1949**, 43, 3467.
- [36]- Bristow N.W. *J. Chem. Soc.* **1957**, 513. Singh H., Sarin R. *J. Ind. Chem.* **1986**, 25b, 81.
- [37]- Dauwe C., Buddrus J. *Synthesis* **1995**, 171.
- [38]- Short W. F., Oxley P. *Chem Abstr.* **1949**, 43, 5049.
- [39]- Houlihan W. J., Boja J. W., Parrino V. A., Kopajtic T. A., Kuhar M. J. J. 17-Oxley P., Short W. F. *J. Chem. Soc.* **1947**, 497.
- [40]- Oxley P., Short W. F. *J. Chem. Soc.*; 497-505 ; **1947**.
- [41]- Landor S. R., Landor P. D., Fomum Z. T., Mpango G. W. B. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* **1979**, 2289. *Med Chem.* **1996**, 39, 4935.
- [42]- Marsura A., Luu-Duc C., Gellon G. *Synthesis* **1985**, 537.
- [43]- Gobbini M., Giaconi P., Stradi R. *Synthesis* **1983**, 940.
- [44]- Malnati M. L., Stradi R., Rivera E. *J. Heterocyclic Chem.* **1981**, 18, 921.
- [45]- Oi R., Sharpless K. B. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32,999.

- [46]- Hiyama T., Koide H., Fujita S., Nozaki H. *Tetrahedron* **1973**, 29, 3137.
- [47]- Fujita S., Hiyama T., Nozaki H. *Tetrahedron* **1970**, 26, 4337.
- [48]- Kohn H., Jung S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4106.
- [49]-Vorbrugge, H.; Krolikiewiz, K. *Tetrahedron Lett.*, 22, 4474, **1981**.
- [50]-Neef, G.; Eder, U.; Sauer, G. *J. Org. Chem.*, 46, 2824-2826, **1981**.
- [51]-Korshin, E.E., Sabirova, L. L.; Akhmadulin, A.G.; Levin, Y. A. *Russ. Chem. Bull.* 431-434, **1994**.
- [52]-Corbel, J. C., Uriac, P. ; Huet, J. ; Martin, C. A. E. ; Advenier, C. *Eur. J. Med. Chem.* 30,3-13, **1995**.
- [53]-Hill, A. J. ; J. ; Johnston, J. V. *Am. Chem. Soc.* 76, 922-923, **1954**.
- [54]-Boland, N. A.; Casey, M.; Hyenes, S. J.; Matthews, J. W.; Smyth, M. P. *J. Org. Chem.*, 67, 3919-3922, **2002**.
- [55]-Shin, G. I.; Lee, J. I.; Kim, J. H. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 17, 29-33, **1996**.
- [56]-Waldmann, E. Chwala, A. *U. S. Patent* 2, 155,877, **1939**.
- [57]-V. Mirkhani et al. *Tetrahedron Letters* 47, **2006**, 2129-2132
- [58]-Naudet, J. Baldy et Desnuelle. *Lab. National des Matières Grasses Faculté Des Sciences. Marsielle* 1167-1173, **1954**.
- [59]-Dobozy, O. K.; *Tenside* 5: 145, **1951**.
- [60]- Butler, R. N.; O'Regan, C. B. and Moynihan, P. J. *Chem. Soc. Perkin trans I*, 386-389, **1976**.
- [61]-Reginal, L. Wakeman., *U. S. Patent*. 3,951,878. **1976**.

[62]-Moynihan, P. J. *Chem. Research* 84-85. **1981**.

[63]-Bistline, Raymond C. *et Coll. JAOCS*, Vol 60, N°4 **1983**.

[64]-Linfield, Warner M. *JAOCS*, N°2, 439-442. **1984**.

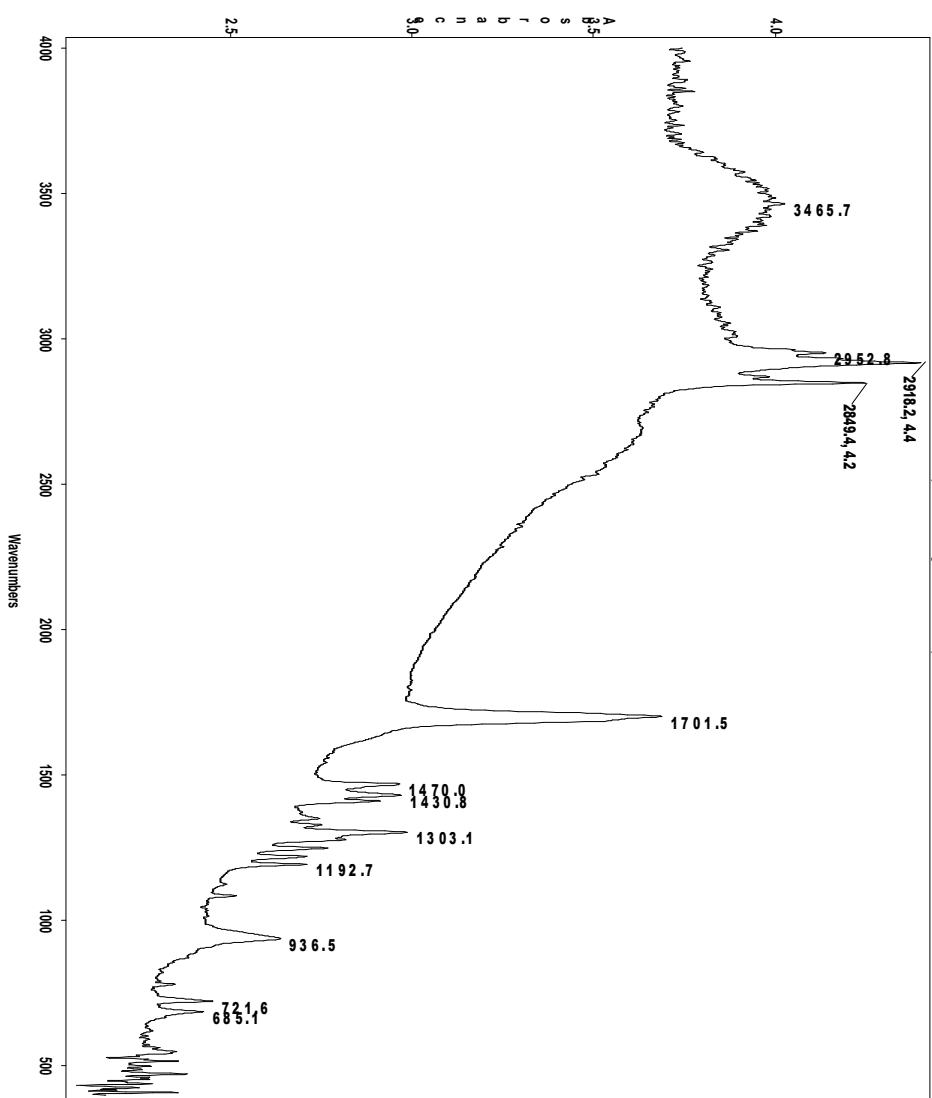
[65]-Domanska, A. ; Ropuszynski, S. *Tenside detergents*, 17, 6, 300-303. **1980**.

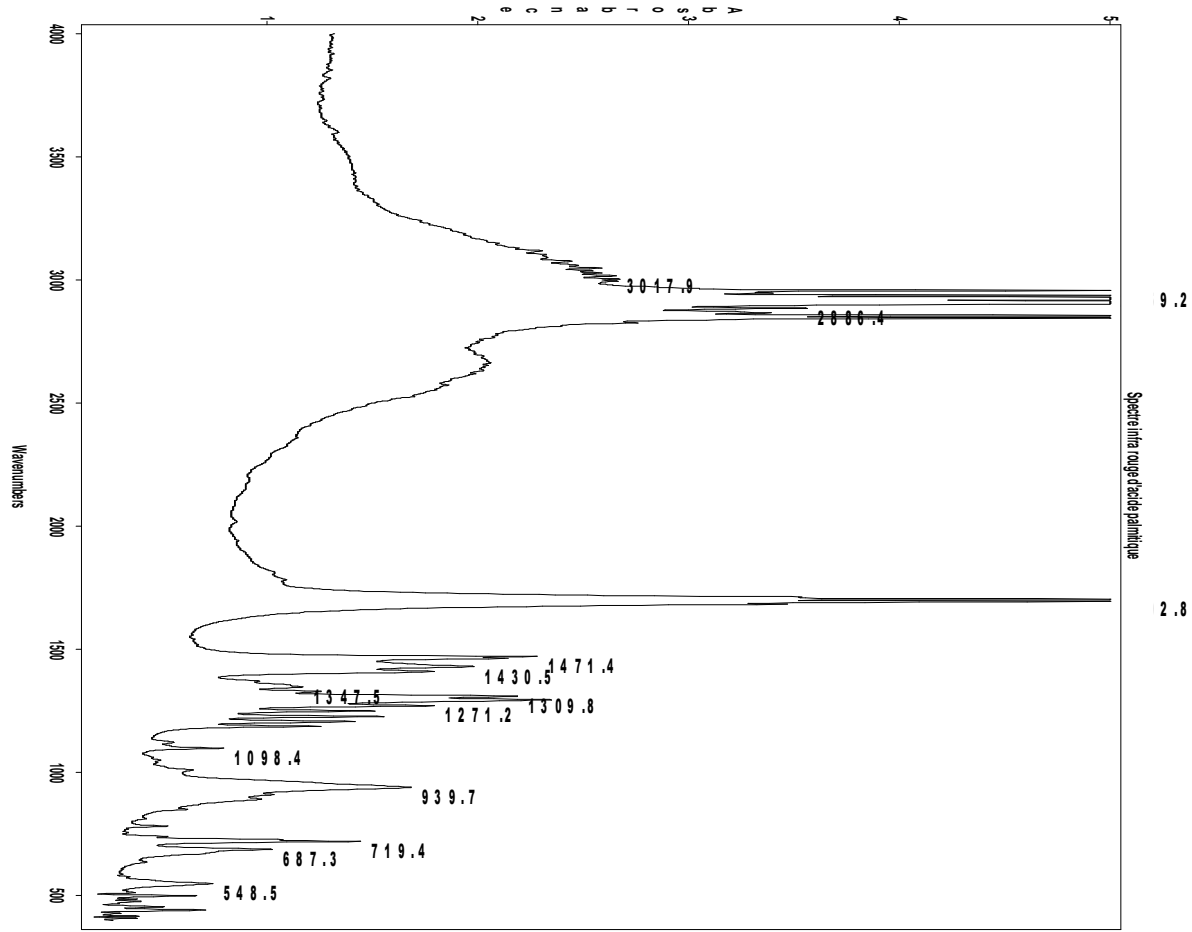
[66]-Butler, R. N. O'Regan, C. B. and Moynihan, P. *Tetrahedron Lett.*, **1979**. 3117.

[67]-*Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach* John Coates in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* R.A. Meyers (Ed.) pp. 10815-10837. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2000**.

Annexe

Spectre infrarouge de l'acide laurique





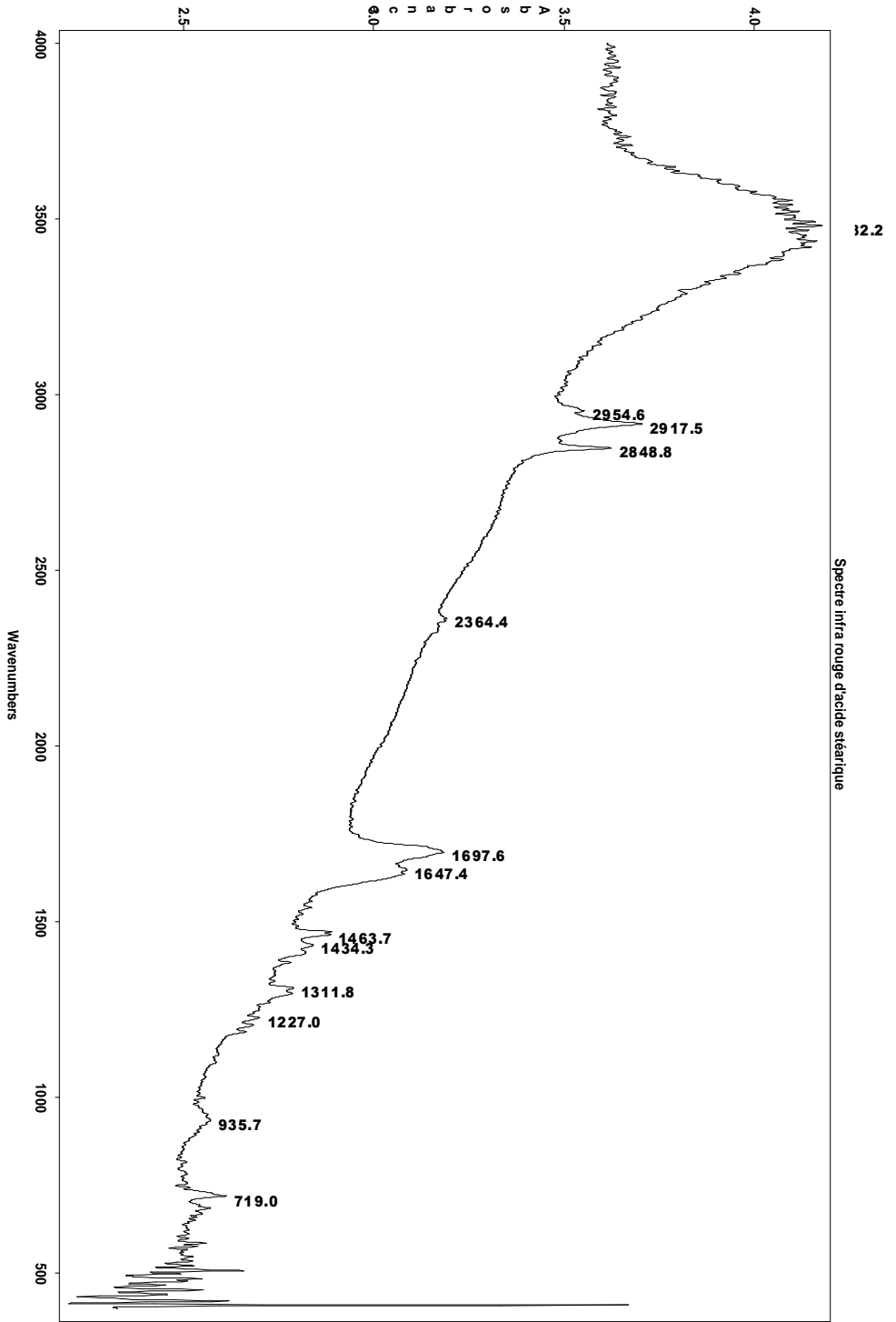
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500

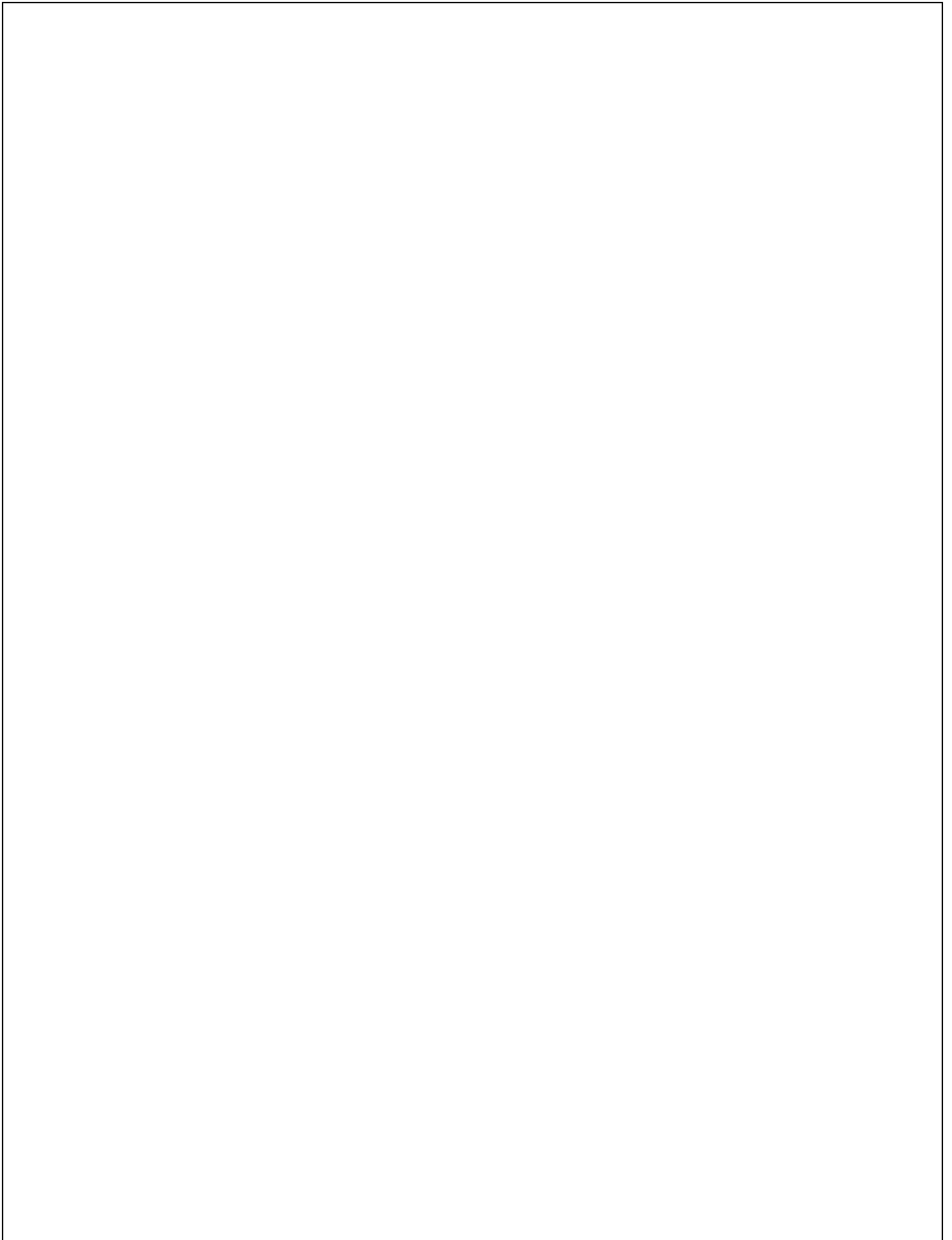
Spectre infra rouge d'acide pantothique

1 2 3 4 5

3017.9 2900.4 1711.4 1471.4 1430.5 1347.5 1309.8 1271.2 1098.4 939.7 719.4 687.3 548.5

Spectre Infra rouge d'acide stéarique







1-Réfrigérant

2-Dean-stark

3-ballon 250-500ml

4-chauffe-ballon

MONTAGE DE TRAVAIL



Dean-Stark qui sert à récupérer l'eau formée