

**ETUDE DES INTERACTIONS ENTRE FONCTIONS ALCOOL ET AMINE.
EVOLUTION THERMIQUE D'HYDROXYDES ET DE SELS
D' ω -TRIALKYLAMMONIO ALCANOLS-1**

Didier BARBRY et Bruno HASIAK

*Laboratoire de Synthèse Organique — C₄
Université des Sciences et Techniques de Lille,
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

Manuscript reçu le 5ème août 1982

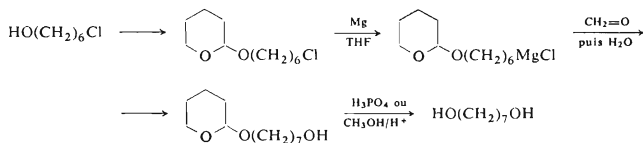
The thermolysis of ω -hydroxyalkyltrialkylammonium hydroxides ($\Phi = 4-8$) was investigated: Elimination to alkenol competes with substitution to amino alcohol; the hydroxy group can be alkylated into aliphatic ethers by an intermolecular process; the intramolecular cyclization into cyclic ethers is important only when $\omega = 4$. Substitution reaction in amino alcohols is the main pathway for the thermolysis of ω -hydroxyalkyltrimethylammonium acetates ($\omega = 5, 6$) and chloride ($\omega = 6$).

De nombreux travaux ont été consacrés à la décomposition thermique d'hydroxydes de triméthylammonio alcanols lorsque les fonctions ammonium et alcool sont en position relative 1,2 ou 1,3 (litt.¹⁻⁷); ces réactions conduisent essentiellement à la formation d'éthers cycliques ou d'alcénols. Aucune étude systématique sur la nature et l'évolution des produits obtenus n'a été entreprise lorsque les groupements fonctionnels sont plus éloignés bien que quelques exemples aient été signalés⁸⁻¹⁴ notamment dans la série des alcaloïdes. Nous présentons ici la thermolyse des hydroxydes d' ω -trialkylammonio alcanols-1 ($\omega = 4-8$) ainsi que de certains de leurs acétates ou chlorure. Une partie de ce travail avait fait l'objet d'une précédente note¹⁵.

Synthèse des Sels et Hydroxydes d' ω -Trialkylammonio Alcanols-1

Les alcools aminés 1-4, 1-6, 1-7 et 1-8 sont obtenus par réaction de la méthylamine sur les alcools chlorés correspondants¹⁶. Ces derniers sont obtenus à partir du tétrahydrofurane pour le dérivé 1-4, (litt.¹⁷) par monoestérification des glycols pour les autres chlorhydrines¹⁸; nous avons utilisé des diols commerciaux, excepté l'heptane-diol-1,7, que nous avons préparé par condensation du formaldéhyde sur le magnésien du chloro-6 hexanol-1 dont la fonction alcool est protégé sous forme d'acétal (Schéma 1).

Les dialkylamino-5 pentanols-1 proviennent de l'hydrogénolyse des dialkylamino-2 étrahydropyranes¹⁹⁻²¹. La quaternisation de la fonction amine se fait par action

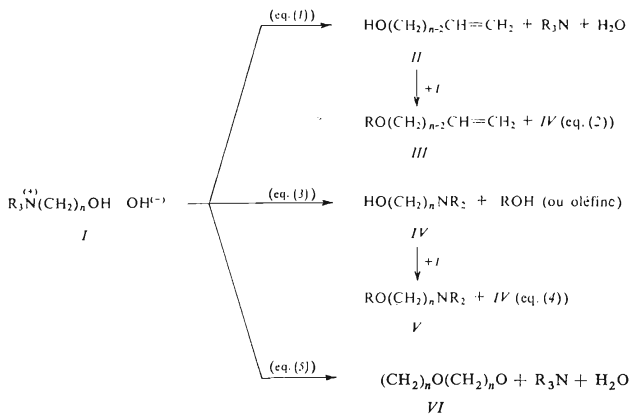


SCHEMA 1

d'un iodure d'alkyle. Le passage à l'hydroxyde (ou à l'acétate d'ammonium) a lieu en présence d'hydroxyde (ou d'acétate) d'argent. L'échange d'halogène (iodure-chlorure) des sels d'ammonium nécessite le passage par la base.

Décomposition des Hydroxydes d' ω -Trialkylammonio Alcanols-1

Elle conduit au mélange de composés suivants (Tableau I, Schéma 2)

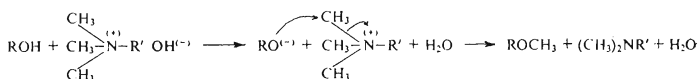


n : $n = 4 - b$: $n = 5 - c$: $n = 6 - d$: $n = 7 - e$: $n = 8 - R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n - \text{C}_3\text{H}_7$

SCHEMA 2

$R = \text{CH}_3$: L'examen du pyrolysate montre que la formation d'éthersoxydes est toujours importante: la réaction intramoléculaire (eq. (5)) est prépondérante lorsque $n = 4$ et devient inexistante lorsque $n > 5$. (Toutefois un éther cyclique à 7 chaînons a été obtenu en série bicyclique, où la géométrie de la molécule favorise un tel proces-

sus²²); la réaction intermoléculaire est toujours compétitive (eq. (2) ou (4)) et devient plus importante avec l'éloignement des deux fonctions. Ces réactions mettent en jeu l'attaque nucléophile par l'ion alcoolate formé dans le milieu fortement basique, de l'un des carbones en α de l'ammonium; la décomposition de l'hydroxyde de tétraméthylammonium en présence de *Ib* (R = n-Pr) ou *IVb* (R = n-Pr) en est un exemple: elle fournit principalement le dipropylamino-1 méthoxy-5 pentane (*VII*), schéma 3.



SCHEMA 3

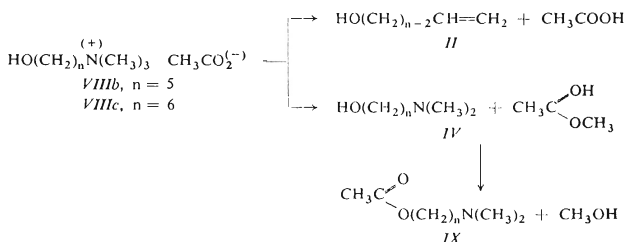
La formation d'alcools insaturés (eq. (1)) s'explique par une élimination d'Hofmann classique en compétition avec un déplacement nucléophile de l'amine tertiaire (eq. (3)) (litt.¹).

R = C₂H₅ ou n-C₃H₇: Dans ces deux cas, la réaction d'élimination sur la chaîne la plus courte R devient prédominante voire exclusive (R = C₂H₅). L'alkylation de la fonction alcool (Eq. (2) ou (4)) n'est plus décelable: ce phénomène a probablement des origines stériques.

TABLEAU I
Décomposition des hydroxydes d'ammonium

Hydroxyde	R	Rdt, %	Composition du pyrolysat, moles %						
			<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	<i>VI</i>	<i>VII</i>	autres
<i>Ia</i>	CH ₃	90	4,5	1,2	2,6	0,2	91,5	—	—
<i>Ib</i>	CH ₃	91,5	60,9	10,7	13,5	6	8,9	—	—
<i>Ib</i>	C ₂ H ₅	91,1	0,5	0	95,9	0	0,6	—	3,0
<i>Ib</i>	n-C ₃ H ₇	86,5	20,2	0	52,0	0	21,7	—	6,1
<i>Ic</i>	CH ₃	84,5	66,5	9,0	17,0	7,5	0	—	—
<i>Id</i>	CH ₃	86,1	34,6	17,6	30,2	17,6	0	—	—
<i>Ie</i> (+)	CH ₃	97,6	37,8	20,6	23,0	18,6	0	—	—
(CH ₃) ₄ NOH ⁽⁻⁾ + <i>Ib</i> (+)	n-C ₃ H ₇	85,2	16,5	0,9 ^a	7,4	—	4,7	64,4	6,2
(CH ₃) ₄ NOH ⁽⁻⁾ + <i>IVb</i> (+)	n-C ₃ H ₇	87,0	0	0	4,0	—	0	96,0	—

^aR = CH₃.

Décomposition des Acétates d' ω -Triméthylammonio Alcanols-1

SCHEMA 4

La faible basicité de l'ion acétate réduit considérablement le taux d'élimination, la presque totalité des produits obtenus (Tableau II) sont issus de l'attaque de l'anion sur l'un des méthyles portés par l'azote (Schéma 4). Il est peu probable que l'aminoester *IX* provienne d'une substitution directe de l'hydroxyle alcoolique par l'anion acétique: en effet, le groupement —OH est un mauvais nucléofuge et son départ ne s'observe qu'après protonation, sous forme d'oxonium. Deux processus peuvent participer à la formation de *IX*: l'estérification directe de l'alcool par l'acide acétique libéré lors de la formation de *II* et la transestérification de l'aminoalcool *IV* par l'acétate de méthyle: dans des conditions voisines de celles de la pyrolyse (180°C en tube scellé), 4% d'aminoalcool sont transformés en présence d'acétate de méthyle.

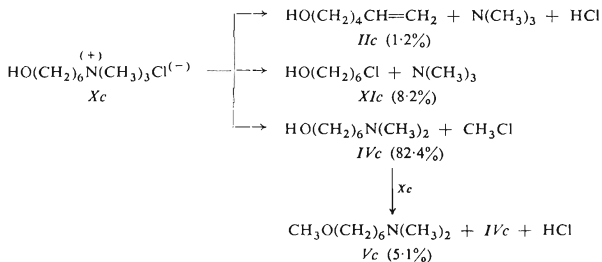
Décomposition du Chlorure de Triméthylammonio-6 Hexanol-1

Plusieurs auteurs ont signalé la formation d'éther cyclique,¹ lors de la pyrolyse d'iodométhylate de diméthylaminoalcools 1-4 et 1-5 (litt.²³⁻²⁵). Comme on peut le pré-

TABLEAU II
Décomposition des acétates d'ammonium

Acétate	Rdt, %	Composition du pyrolysate, mcles %			
		<i>II</i>	<i>IV</i>	<i>IX</i>	autres
<i>VIIIb</i>	83,7	0,9	90,6	5,6	2,9
<i>VIIIc</i>	92,5	1,6	82,4	16,0	—

voir dès que les fonctions sont plus éloignées, l'obtention de cycle est plus difficile et nous n'avons pu détecter l'oxépane qu'à l'état de traces. La faible basicité de l'ion chlorure explique, ici également, l'évolution de l'ammonium par des réactions de substitution (Schéma 5).



SCHEMA 5

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les dosages potentiométriques d'azote basique sont réalisés à l'aide d'une solution acétique d'acide perchlorique, les dosages gravimétriques d'halogène des sels d'ammonium à l'aide d'une solution de nitrate d'argent; les autres analyses élémentaires ont été effectuées par le laboratoire de microanalyse du CNRS. L'analyse chromatographique est faite sur un appareil GIRDEL 30 (ou 3 000) équipé d'une colonne métallique de 2 m remplie de Chromosorb (60/80 mesh imprégnée à 15% de Carbowax 20 M et 5% de potasse (pour les composés basiques) ou sur une colonne de mêmes caractéristiques remplie de Chromosorb W 100/120 mesh à 10% de silicne OV 17. Les spectres de masse sont obtenus au moyen d'un appareil RIBERMAG R 10-10 couplé avec un chromatographe GIRDEL 30 équipé de colonnes pyrex remplies des mêmes phases stationnaires que celles utilisées en analyse mais avec un taux d'imprégnation moindre (3%). Les spectres IR sont pris sous forme de film à l'aide d'un appareil BECKMANN 4210. Les spectres RMN¹H ont été enregistrés sur un appareil VARIAN A60A en utilisant le tétraméthylsilane comme référence interne des déplacements chimiques; dans la description des spectres les lettres s, d, t, q, m et mc signifient respectivement singulet, doublet, triplet, quadruplet, multiplet et massif complexe.

Les alcools chlorés^{17,18,26} et aminés^{16,20,21} sont décrits dans la littérature. Il en est de même des iodométhylates des diméthylamino alcanols¹⁶.

(α -Tétrahydropyranyloxy)-7 Heptanol-1

L'(α -tétrahydropyranyloxy)-6 chloro-1 hexane est préparé selon Buendia²⁷ à partir de dihydropyranne et de chloro-6 hexanol-1. Puis, à 40 ml de tétrahydrofuranne et 0,48 atome-gramme de magnésium on additionne 1,5 ml d'acétal et quelques gouttes de dibromo-1,2 éthane. Le mélange est porté à reflux; dès que l'attaque du magnésium est amorcée, on ajoute goutte à goutte le reste de l'acétal (0,4 mole au total) dilué dans 130 ml de tétrahydrofuranne, de façon à entretenir

l'ébullition. A la fin de l'addition, on maintient le reflux durant 1,5 h, refroidit le mélange pour y ajouter 0,44 mole de formaldéhyde sous forme de polyoxyméthylène. Une réaction exothermique se déclenche lorsque le milieu réactionnel est porté vers 50°C: on contrôle le reflux du mélange que l'on maintient 1 h après cessation de l'effet thermique. On refroidit, puis hydrolyse par un mélange glace-chlorure d'ammonium, extrait trois fois la phase aqueuse à l'éther, sèche les phases organiques sur carbonate de potassium, concentre la solution puis rectifie le résidu: après une tête de distillation contenant des produits volatils, on recueille 61,6 g (71%) d'acétal-alcool. $E_{b_{0,4}} = 117^{\circ}\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4609$; $d_4^{23} = 0,9837$. Analyse $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3$ Calc.: C %, 66,63; H %, 11,18. Tr.: C %, 66,49, H %, 11,00. IR: $3\,400\text{ cm}^{-1}$ (bande OH intense). RMN (CCl_4): 0,83—2,08; mc, 16 H; 3,4; m, 7 H ($\text{CH}_2\text{—O—}$ tétrahydropyranne, $\text{CH}_2\text{—O—H}$. CH_2 en 6 du tétrahydropyranne; 4,53; massif (allure t), 1 H (proton anomère).

Heptanediol-1,7

a) On porte progressivement à 180°C un mélange de 0,07 mole d'(α -tétrahydropyranyloxy)-7 heptanol-1 et de 0,15 g d'acide phosphorique, placé dans un petit ballon équipé d'une colonne à distiller, en piégeant les vapeurs dégagées. Lorsque à 200°C, le dégagement gazeux cesse, on refroidit puis rectifie le résidu sous vide (Rdt: 98,6%).

b) On porte à reflux durant 3 h une solution de 0,28 mole d'acétalalcool et de 0,75 g d'APTS dans 350 ml d'éthanol. On refroidit, neutralise par quelques pastilles de soude, évapore l'éthanol et rectifie le résidu (Rdt: 87,4%). $E_{b_{11}} = 152^{\circ}\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4550$; (Litt.²⁸: $E_{b_{13}} = 150^{\circ}\text{C}$; $n_D^{16} = 1,4580$). IR: $3\,300\text{ v}(\text{OH})$ et $1050\text{ cm}^{-1}\text{ v}(\text{C—OH})$. RMN (hexadeutéricacétone): 1,07—1,83; mc, 10 H (CH_2 en 2,3,4,5,6); 3,3—3,7, m, 4 H (CH_2 en 1 et 7); 3,94, t, 2 H (O—H), $J = 5\text{ Hz}$.

Iodure de triéthylammonio-5 pentanol-1

On porte à reflux 24 h 0,25 mole de diéthylamino-5 pentanol-1 et 0,75 mole d'iodure d'éthyle en solution dans 250 ml d'acétate d'éthyle. On refroidit, filtre et récupère après séchage 77,9 g (98,9%) de sel d'ammonium. $F = 94,5^{\circ}\text{C}$. Analyse $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{INO}$, Calc.: I %, 40,26. Tr.: I %, 40,38.

Iodure de tripropylammonio-5 pentanol-1

On porte à reflux 5 jours 0,05 mole de dipropylamino-5 pentanol-1 et 0,25 mol d'iodure de propyle en solution dans 100 ml d'acétate d'éthyle. On refroidit et récupère, après filtration et dessiccation 16,5 g (92,4%) de sel d'ammonium. $F = 180,5^{\circ}\text{C}$. Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{INO}$; Calc.: I %, 32,52. Tr.: I %, 35,44.

Décomposition thermique des hydroxydes d' ω -trialkylammonio alcanols-1

a) *Mode opératoire général*: L'iodure d'ammonium dissous dans l'eau est agité durant quelques heures avec 1,5 à 2 équivalents d'hydroxyde d'argent fraîchement préparé, jusqu'à disparition des ions halogénures en solution. Le sel d'argent est filtré et la solution est concentrée sous vide partiel. L'hydroxyde d'ammonium se décompose vers 110—120°C et la pression est ajustée de façon à distiller dès leurs formation les produits de pyrolyse. Les amines sont salifiées et la solution est extraite en continu à l'éther. La phase organique est séchée sur carbonate de potassium, concentrée et le résidu est rectifié par distillation fractionnée. La solution saline est saturée de potasse puis les amines sont extraites en continu à l'éther. La phase organique est séchée puis rectifiée. L'analyse quantitative des produits de pyrolyse est réalisée par intégration des

pics chromatographiques. Les constituants les plus abondants sont isolés à l'état pur par distillation fractionnée puis caractérisés par leurs propriétés physiques et spectroscopiques. Les composés obtenus et leur produit d'hydrogénation pour les dérivés insaturés sont, le cas échéant, comparés à des échantillons authentiques.

b) *Décomposition de Ia*: tétrahydrofuranne *VIa*: $E_b = 66^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4050$; (Litt.²⁹: $E_b = 67^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1,4050$). IR: $1\,056\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$. RMN (CCl_4): 1,55–2,15: m, 4 H, (CH_2 en 3 et 4); 3,35–3,95: m, 4 H (CH_2 en 2 et 5). Méthoxy-1 butène-3 (*IIIa*): n'a pu être isolé à l'état pur à cause de sa très faible teneur dans le mélange. La comparaison du chromatogramme avec ceux provenant des autres pyrolyses permet de soupçonner sa présence. Butène-3 ol-1 (*IIa*): $E_{b_{230}} = 82^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4166$; (Litt.³⁰: $E_b = 112-115^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1,4210$). IR: $3\,350\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{O}-\text{H})$), $3\,100\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(=\text{CH}_2)$), $1\,642\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{CH}=\text{CH}_2)$), $1\,055\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C}-\text{OH})$), 990 cm^{-1} ($\delta(=\text{CH})$) et 905 cm^{-1} ($\delta(=\text{CH}_2)$). RMN (CCl_4): 2,25: q, 2 H, (CH_2 en 2), $J = 7\text{ Hz}$; 3,55: t, 2 H, (CH_2 en 1); 4,05: s, 1 H (OH); 4,85–5,30: m, 2 H (CH_2 en 4); 5,50–6,20: m, 1 H (CH en 3). Mélange de diméthylamino-1 méthoxy-4 butane (*Va*) et de diméthylamino-4 butanol-1 (*IVa*) (en proportion 10 : 90). $E_{b_{40}} = 106^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4378$. IR: $3\,300\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{O}-\text{H})$) et $1\,050\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C}-\text{OH})$). RMN (CCl_4): 1,35–1,70: m, 4 H (CH_2 en 2 et 3); 1,95–2,45: m (avec s à 2,14), 8 H (CH_2 en 4 et N (CH_3)₂); 3,26: s (faible intensité) attribuable au CH_3-O de *Va*; 3,48: t, 2 H (CH_2 en 1), $J = 6,5\text{ Hz}$; 5,29: s, 1 H (O—H).

c) *Décomposition de Ib* ($R = \text{CH}_3$): Mélange de tétrahydropyranne *VIb* et de méthoxy-1 pentène-4 (*IIIb*) (en proportion 40 : 60). $E_{b_{570}} = 84-87^\circ\text{C}$. IR: $3\,120\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(=\text{CH}_2)$), $1\,647\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{CH}_2=\text{CH})$), $1\,115\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{CH}_3\text{OCH}_2$ de *IIIb*), $1\,090\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{CH}_2-\text{O}$ de *VIb*), 990 cm^{-1} ($\delta(=\text{CH})$) et 908 cm^{-1} ($\delta(=\text{CH}_2)$). RMN (CCl_4): 1,5–1,9: mc (CH_2 en 3, 4 et 5 de *VIb* et CH_2 en 2 de *IIIb*); 2,06: m (CH_2 en 3 de *IIIb*); 3,15–3,8: m (avec s à 3,24) (CH_2 en 2 et 6 de *VIb*, CH_2 en 1 et CH_3-O de *IIIb*); 4,8–5,25: m (CH_2 en 5 de *IIIb*); 5,5–6,3: m (CH en 4 de *IIIb*). Le mélange est comparé en CPV à des échantillons authentiques; l'hydrogénation (Pd/C, 20°C , 1 atm) ne modifie que l'un des constituants qui évolue vers un produit de même temps de rétention que le méthoxy-1 pentane. Pentène-4 ol-1 (*Ib*): $E_{b_{205}} = 103^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4286$ (Litt.³⁰: $E_b = 138-140^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1,4232$). IR (mêmes caractéristiques que 2a). RMN (CCl_4): 1,2–1,9: m; 2 H (CH_2 en 2); 1,9–2,6: m, 2 H (CH_2 en 3); 3,58: t, 2 H (CH_2 en 1), $J = 7\text{ Hz}$; 4,48: s, 1 H (OH); 4,7–5,4: m, 2 H (CH_2 en 5); 5,5–6,3: m, 1 H (CH en 4). Diméthylamino-1 méthoxy-5 pentane (*Vb*): $E_{b_{40}} = 87^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4205$; picrate (éthanol): $F = 88^\circ\text{C}$; (Litt.³¹: $E_b = 171-172^\circ\text{C}$; picrate $F = 89^\circ\text{C}$). IR: $1\,115\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{CH}_3-\text{O})$). RMN (CCl_4): 1,2–1,75: mc, 6 H (CH_2 en 2,3,4); 1,95–2,45: m (avec s à 2,11), 8 H (CH_2 en 1 et N(CH_3)₂); 3,18–3,45: m (avec s à 3,23), 5 H (CH_2 en 5 et CH_3-O). Diméthylamino-5 pentanol-1 (*IVb*, $R = \text{CH}_3$): $E_{b_{13}} = 104^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4447$; (Litt.¹⁹: $E_{b_{10}} = 100^\circ\text{C}$; $n_D^{14} = 1,4479$). IR: $3\,300\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{OH})$) et $1\,050\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C}-\text{OH})$). RMN (CCl_4): 1,2–1,75: m, 6 H (CH_2 en 2,3,4); 1,95–2,45: m (avec s à 2,14), 8 H (CH_2 en 5 et N(CH_3)₂); 3,5: t, 2 H (CH_2 en 1), $J = 6\text{ Hz}$; 5,29: s, 1 H (OH).

d) *Décomposition de Ib* ($R = \text{C}_2\text{H}_5$). tétrahydropyranne *VIb* et pentène-4 ol-1 (*Ib*): identifiés en CPV par comparaison avec des échantillons authentiques. Diéthylamino-5 pentanol-1 (*IVb*, $R = \text{C}_2\text{H}_5$): $E_{b_{11}} = 114-115^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4528$; (Litt.²⁰: $E_{b_{12}} = 116^\circ\text{C}$; $n_D^{16,5} = 1,4554$). IR: $3\,350\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{OH})$) et $1\,065\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C}-\text{OH})$). RMN (CCl_4): 1,00: t, 6 H [$-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$], $J = 7\text{ Hz}$; 1,22–2: mc, 6 H (CH_2 en 2,3,4); 2,5: q, 6 H (CH_2 en 5 et $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 3,22 à 3,72: m (allure t), 2 H (CH_2 en 1); 4,53: s, 1 H (OH).

e) *Décomposition de Ib* ($R = n\text{-C}_3\text{H}_7$). tétrahydropyranne *VIb*: $E_{b_{630}} = 77^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4176$ (Litt.²⁹: $E_b = 88^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1,4200$). IR: $1\,090\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$). RMN (CCl_4): 1,28–1,85: mc, 6 H (CH_2 en 3, 4 et 5); 3,33–3,83: mc, 4 H (CH_2 en 2 et 6). Pentène-4 ol-1 (*Ib*): mêmes caractéristiques que celui obtenu dans la décomposition de *Ib* ($R = \text{CH}_3$). Dipropylamino-5 pentanol-1 (*IVb*, $R = n\text{-C}_3\text{H}_7$): $E_{b_{10,5}} = 129^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4512$ (Litt.²¹: $E_{b_{11}} = 129^\circ\text{C}$;

$n_D^{23} = 1,4512$). IR: 3 350 $\nu(\text{OH})$ et 1 075 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{OH})$. RMN (CCl_4): 0,85: t, 6 H ($2 \times \text{CH}_3$); 1,12–1,87: mc, 10 H (CH_2 en 2,3,4 et $-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$); 2,35: m (allure t), 6 H (CH_2 en 5 et $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 3,52: m (allure t), 2 H (CH_2 en 1); 4,57: s, 1 H (OH).

f) *Décomposition de Ic*. Méthoxy-1 hexène-5 (*IIIc*): $E_b = 124^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4105$ (Litt.³⁰: $E_b = 125^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1,4129$). IR: 3 080 $\nu(\text{C}=\text{CH}_2)$, 1 638 $\nu(\text{CH}=\text{CH}_2)$, 1 120 $\nu(\text{CH}_3-\text{O})$, 990 $\delta(\text{C}=\text{CH})$ et 910 cm^{-1} $\delta(\text{C}=\text{CH}_2)$. RMN (CCl_4): 1,25–1,34: m, 4 H (CH_2 en 2 et 3); 1,8–2,3: m (allure q), 2 H (CH_2 en 4); 3,1–3,6: m (avec s à 3,2), 5 H (CH_2 en 1 et CH_3-O); 4,8–5,3: m, 2 H (CH_2 en 6); 5,5–6,3 m, 1 H (CH en 5). Produit d'hydrogénation identique au méthoxy-1 hexane. Hexène-5 ol-1 (*IIc*): $E_{b_{1,39}} = 111^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4342$ (Litt.³⁰: $E_{b_{2,5}} = 73-74^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1,4352$). IR mêmes caractéristiques que *IIa*. RMN (CCl_4): 1,15–1,87: m, 4 H (CH_2 en 2 et 3) 1,87–2,47: m (allure q), 2 H (CH_2 en 4); 3,28–3,95: m (allure t), 2 H (CH_2 en 1); 4,38: s, 1 H (OH); 4,78–5,33: m, 2 H (CH_2 en 6); 5,5–6,3: m, 1 H (CH en 5). Diméthylamino-1 méthoxy-6 hexane (*IVc*): $E_{b_{12}} = 79^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4251$; picrate (éthanol): $F = 71^\circ\text{C}$; (Litt.³¹: $E_b = 192$ to 193°C ; picrate: $F = 68^\circ\text{C}$). IR: 1 120 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$. RMN (CCl_4): 1,2–1,8: mc, 8 H (CH_2 en 2,3,4, et 5); 2,05–2,4: m. (avec s à 2,15), 8 H (CH_2 en 1 et $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,15–3,50: m (avec s à 3,27), 5 H (CH_2 en 6) et CH_3-O). Diméthylamino-6 hexanol-1 (*IVc*): $E_{b_{10}} = 113$ à 114°C ; $n_D^{23} = 1,4474$; (Litt.¹⁶: $E_{b_{14}} = 115^\circ\text{C}$; $n_D^{25} = 1,4462$. IR: 3 300 $\nu(\text{OH})$ et 1 050 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{OH})$. RMN (CCl_4): 1,00–1,80: mc, 8 H (CH_2 en 2,3,4 et 5); 2,00–2,45: m (avec s à 2,2), 8 H (CH_2 en 6 et $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,47: t, 2 H (CH_2 en 1); 5,20: s, 1 H (OH).

g) *Décomposition de Id*. Méthoxy-1 heptène-6 (*IIIId*): $E_{b_{106}} = 87^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4138$; (Litt.³⁰: $E_b = 150-151^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1,4172$). IR (caractéristiques identiques à *IIIc*). RMN (CCl_4): 1–1,75: m, 6 H (CH_2 en 2,3, et 4); 1,8–2,3: m, 2 H (CH_2 en 5); 3,1–3,6: m (avec s à 3,25), 5 H (CH_2 en 1 et CH_3-O); 4,7–5,2: m, 2 H (CH_2 en 7); 5,4–6,2: m, 1 H (CH en 6). Heptène-6 ol-1 (*IID*): $E_{b_{6,2,5}} = 104^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4352$; (Litt.³⁰: $E_{b_9} = 80-81^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1,4404$). IR mêmes caractéristiques que *IIa*. RMN (CCl_4): 1,00–1,73: mc, 6 H (CH_2 en 2,3,4); 1,73–2,32: m (allure q), 2 H (CH_2 en 5); 3,28–3,67: m (allure t), 2 H (CH_2 en 1); 3,77, 3,55: s, 1 H (OH); 4,70–5,17: m, 2 H (CH_2 en 7); 5,48–6,15: m, 1 H (CH en 6). Diméthylamino-1 méthoxy-7 heptane (*IVd*): $E_{b_{22,5}} = 109^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4291$; $d_4^{23} = 0,8223$; (Litt.³²: $E_{b_{19}} = 98-99^\circ\text{C}$. IR: 1 120 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$. RMN (CCl_4): 0,92–1,77: mc, 10 H (CH_2 en 2,3,4,5,6); 2–2, 32: m (avec s à 2,13), 8 H (CH_2 en 1 et $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,12–3,52: m (avec s à 3,28), 5 H (CH_2 en 7 et CH_3-O). Styphnate (propanol-2): $F = 100^\circ\text{C}$. Analyse: Calc. N basique %, 3,35; Tr. N basique %: 3,37. Diméthylamino-7 heptanol-1 (*IVd*): $E_{b_{11}} = 126^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4491$ (Litt.¹⁶: $E_{b_{0,2}} = 84^\circ\text{C}$; $n_D^{25} = 1,4496$). IR: 3 300 $\nu(\text{OH})$ et 1 050 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{OH})$. RMN (CCl_4): 1,05–1,87: mc, 10 H (CH_2 en 2,3,4,5,6); 1,87–2,45: m (avec s à 2,17), 8 H (CH_2 en 7 et $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,45; t, 2 H (CH_2 en 1); 4,15: s, 1 H (OH).

h) *Décomposition de Ie*. Méthoxy-1 octène-7 (*IIIe*): $E_{b_{73,5}} = 96^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4222$; (Litt.³³: $E_b = 53,6^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1,4234$). IR (mêmes caractéristiques que *IIIc*). RMN (CCl_4): 1,1–1,7: mc, 8 H (CH_2 en 2,3,4,5); 1,7–2,3: m (allure q), 2 H (CH_2 en 6); 3,15–3,45: m (avec s à 3,25), 5 H (CH_2 en 1 et CH_3-O); 4,75–5,2: m, 2 H (CH_2 en 8); 5,5–6,25: m, 1 H (CH en 7). Octène-7 ol-1 (*IIe*): $E_{b_{10}} = 89^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4421$; (Litt.²⁷: $E_{b_{17}} = 94-96^\circ\text{C}$; $n_D^{25} = 1,4430$). IR mêmes caractéristiques que *IIa*. RMN (CCl_4): 1,1–1,8: mc, 8 H (CH_2 en 2,3,4,5); 1,8–2,4: m (allure q), 2 H (CH_2 en 6); 3,3–3,9: m (allure t), 2 H (CH_2 en 1); 4,38: s, 1 H (OH); 4,8–5,2: m, 2 H (CH_2 en 8); 5,6–6,3: m, 1 H (CH en 7). Diméthylamino-1 méthoxy-8 octane (*IVe*): $E_{b_{14}} = 112^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4317$; $d_4^{23} = 0,8266$; (Litt.³²: $E_{b_{18}} = 112-113^\circ\text{C}$. IR: 1 120 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$. RMN (CCl_4): 1,1–1,7: mc, 12 H (CH_2 en 2,3,4,5,6,7); 1,9–2,35: m (avec s à 2,10), 8 H (CH_2 en 1 et $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,1–3,5: m (avec s à 3,25), 5 H (CH_2 en 8 et CH_3-O). Styphnate (éthanol): $F = 93^\circ\text{C}$. Analyse: Calc. N basique %, 3,24; Tr. N basique %: 3,23. Diméthylamino-8 octanol-1 (*IVe*): $E_{b_{13}} = 138^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4511$; (Litt.¹⁶: $E_{b_{0,2}} = 89^\circ\text{C}$; $n_D^{25} = 1,4505$). IR: 3 300 $\nu(\text{OH})$

et $1\ 050\ \text{cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}-\text{OH})$. RMN (CCl_4): 1,1–1,75: mc, 12 H (CH_2 en 2,3,4,5,6,7); 2,0–2,4: m (avec s à 2,15), 8 H (CH_2 en 8 et $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,2–3,7: m (allure t), 2 H (CH_2 en 1); 4,85: s, 1 H (OH).

(+)

i) Décomposition de $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}^{(-)}$ en présence de *Ib* ($\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$) ou de *IVb* ($\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$)

Les composés *Iib*, *IIIb* ($\text{R} = \text{CH}_3$), *IVb* et *Vib* sont identifiés par leur temps de rétention en CPV. Dipropylamino-1 méthoxy-5 pentane (*VII*). $\text{Eb}_{12} = 105\text{--}106^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4321$; $d_4^{23} = 0,8341$. Analyse: Calc. N basique %, 6,96; Tr. N basique %: 6,91. IR: $1\ 120\ \text{cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$. RMN (CCl_4): 0,85: t, 6 H [$-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$]; 1–1,7: m, 10 H (CH_2 en 2,3,4 et $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 2,31: t, 6 H (CH_2 en 1 et $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $J = 7\ \text{Hz}$); 3,1–3,4: m (avec s à 3,2), 5 H (CH_2 en 5 et OCH_3).

Décomposition Thermique des Acétates d' ω -Triméthylammonio Alcanols-1

a) *Mode opératoire*. Il est semblable à celui concernant les hydroxydes d'ammonium. L'acétate d'ammonium est obtenu, en solution aqueuse, à partir de son iodure et d'acétate d'argent; il se décompose vers 170°C après concentration de la solution. Les produits obtenus sont extraits de la phase aqueuse à l'éther; la phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis distillée.

b) *Décomposition de VIIIb*. L'alcool *Iib* est identifié en CPV. Le mélange d'amines obtenues est séparé sur colonne de silice MERCK (granulométrie 70–325 mesh) à l'aide d'une solution de chloroforme saturé d'ammoniaque. Acétoxy-1 diméthylamino-5 pentane (*IXb*): IR: $1\ 735\ \nu(\text{C}=\text{O})$ et $1\ 240\ \text{cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}-\text{O})$. RMN (CCl_4): 1,17–1,77: mc, 6 H (CH_2 en 2,3,4); 1,97: s, 3 H (CH_3-CO); 2,05–2,45: m (avec s à 2,14), 8 H (CH_2 en 5 et $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 4,00: t, 2 H (CH_2 en 1). Diméthylamino-5 pentanol-1 (*IVb*). Mêmes caractéristiques spectrales que celui obtenu lors de la décomposition de *Ib* ($\text{R} = \text{CH}_3$).

c) *Décomposition de VIIIc*: Les constituants du mélange sont identifiés par leur spectre de masse et comparés à des échantillons authentiques. Hexène-5 ol-1 (*IIC*). Masse, m/e : 41 (100%,

(+)
 $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}_2$; 82 ($\text{M}-\text{H}_2\text{O}$); 100 (pic moléculaire). Acétoxy-1 diméthylamino-6 hexane
 (*IXc*): Masse, m/e : 58 (100%, $\text{CH}_2=\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 187 (pic moléculaire). Diméthylamino-6
 hexanol-1 (*IVc*): Masse, m/e : 58 (100%, $\text{CH}_2=\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 145 (pic moléculaire).

Décomposition Thermique du Chlorure de Triméthylammonio-6 Hexanol-1 (*Xc*)

A la solution d'hydroxyde d'ammonium préparée comme précédemment, on ajoute la quantité théorique d'acide chlorhydrique (le pH devient faiblement acide) et concentre à sec la solution obtenu. Le chlorure d'ammonium se décompose vers 220°C et les produits obtenus sont comparés (CPV, RMN, Masse) à des échantillons authentiques. Hexène-5 ol-1 (*IIC*): Mêmes caractéristiques que l'échantillon obtenu lors de la pyrolyse de *VIIIc*. Chloro-6 hexanol-1 (*XIc*): RMN (CCl_4): 1,2–2: mc, 8 H (CH_2 en 2,3,4,5); 2,80: s, 1 H (OH); 3,55: t, 4 H (CH_2 en 1 et 6). Masse, m/e : 41 (100%, $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}_2$); 82 ($\text{M}-\text{H}_2\text{O}$ –HCl); 90 et 92 ($\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4$); 118 et 120 ($\text{M}-\text{H}_2\text{O}$). Diméthylamino-1 méthoxy-6 hexane (*VC*): Masse, m/e : 58 (100%, $\text{CH}_2=\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 144 ($\text{M}-\text{CH}_3$); 159 (pic moléculaire). Diméthylamino-6 hexanol-1 (*IVc*): mêmes caractéristiques que les échantillons obtenus lors des pyrolyses de *Ic* et *VIIIc*.

Synthèse d'Échantillons Authentiques

Les composés *Ila*–*Ilc* et *Vla*, *Vlb* sont commerciaux. Le méthoxy-1 pentène-4 (*Ilib*) est préparé selon Paul³⁴, le méthoxy-1 hexène-5 (*IIlc*) selon Palomaa³³.

Diméthylamino-1 méthoxy-6 hexane (Vc): La condensation à température ambiante de 0,04 mole de bromo-6 méthoxy-1 hexane avec 0,1 mole de diméthylamine en solution benzénique fournit après 2,5 jours de contact 0,019 mole d'amine (48,5%) de mêmes caractéristiques que l'échantillon obtenu lors de la pyrolyse de Ic.

Dipropylamino-1 méthoxy-5 pentane (VII). La dipropylamine (0,25 mole) est condensée avec le bromo-5 méthoxy-1 pentane (0,1 mole) au reflux du benzène durant 2 jours. Après traitement, on isole 0,0964 mole d'amine (96,4%) ayant les mêmes caractéristiques que le produit obtenu lors de la décomposition de l'hydroxyde de tétraméthylammonium en présence de *Ib* (R = n-C₃H₇) ou *IVb* (R = n-C₃H₇).

Acétoxy-1 diméthylamino-5 pentane (IXb): Obtenu par action de l'anhydride acétique sur le diméthylamino-5 pentanol-1 en présence de pyridine. Rdt = 93%. Eb₁₀ = 94°C; n_D²³ = 1,4287; (Litt.¹⁶: Eb₁₁ = 94°C; n_D²⁵ = 1,4289). Mêmes caractéristiques spectrales que le produit obtenu lors de la pyrolyse de *VIIIb*.

Acétoxy-1 diméthylamino-6 hexane (IXc): Même mode opératoire que pour le précédent. Rdt = 91%. Eb₁₃ = 111°C; n_D²³ = 1,4320; d₄²³ = 0,8987 (Litt.¹⁶: Eb_{0,1} = 54°C; n_D²⁵ = 1,4352). IR: 1 735 ν(C=O) et 1 240 cm⁻¹ ν(C—O). RMN (CCl₄): 1,2-1,7; mc, 8 H (CH₂ en 2,3,4,5); 2,00; s, 3 H (CH₃—CO); 2,1–2,5: m (avec s à 2,18), 8 H (CH₂ en 6 et N(CH₃)₂); 4-02: t, 2 H (CH₂ en 1). Masse: même spectre que le produit obtenu lors de la pyrolyse de *VIIIc*.

BIBLIOGRAPHIE

1. Cope A. C., Trumbull E. R.: *Org. React.* *11*, 317 (1959).
2. Cope A. C., Ciganek E., Lazar J.: *J. Amer. Chem. Soc.* *84*, 2591 (1962).
3. Svoboda M., Sicher J.: *This Journal* *23*, 1540 (1958).
4. Potin P., Wylde R.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* *1967*, 4445.
5. Rossi J. C., Granger R., Girard J. P., Chapat J. P.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* *1972*, 3462.
6. Traynelis V. J., Dadura J. G.: *J. Org. Chem.* *26*, 686, 1813 (1961).
7. Bartok M., Molnar A., Kovacs K.: *Acta Chim. (Budapest)* *58*, 337 (1968); *59*, 133 (1969).
8. Easton N. R., Fish V. B.: *J. Amer. Chem. Soc.* *77*, 2547 (1955).
9. Bersch H. W., Hubner G.: *Arch. Pharm. (Weinheim)* *291*, 88 (1958).
10. Bersch H. W., Meyer R., Mletzko A. V., Fischer K. H.: *Arch. Pharm. (Weinheim)* *291*, 82 (1958).
11. Bersch H. W., Hubner G.: *Arch. Pharm. (Weinheim)* *295*, 95 (1962).
12. Karrer P., Canal F., Zohner K., Widmer R.: *Helv. Chim. Acta* *11*, 1062 (1928).
13. Holmes H. L., Stork G.: *The Alkaloids*, Vol. 2, p. 1, 161 et 219. Academic Press, New-York 1952.
14. Bentley K. W.: *Chemistry of Carbon Compounds*, Vol. 4c, p. 2058. Elsevier, Amsterdam 1960.
15. Barbry D., Hasiak B., Glacet C.: *C. R. Acad. Sci. Ser. C.* *281*, 889 (1975).
16. Barrass B. C., Brimblecombe R. W., Rich P., Taylor J. V.: *Brit. J. Pharmacol.* *39*, 40 (1970).
17. Starr D., Hixon R. M.: *Org. Syn. Coll.* *2*, 571 (1943).
18. Campbell K. N., Sommers A. H.: *Org. Syn. Coll.* *3*, 446 (1955).
19. Gaumeton A., Glacet C.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* *1959*, 1501.
20. Glacet C., Gaumeton A.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* *1955*, 224.

21. Venot A.: Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 4744.
22. Liu J. H., Kovacic P.: J. Org. Chem. 40, 1183 (1975).
23. Easton N. R., Fish V. B.: J. Amer. Chem. Soc. 77, 1776, 2547 (1955).
24. Vaulx R. L., Jones F. N., Hauser C. R.: J. Org. Chem. 29, 1387 (1964).
25. Ceuturier D.: Ann. Chim. (Paris) 7, 145 (1972).
26. Parrison F. L. M., Howell W. C., Namara Mc A. J., Schneider J. C., Walker J. F.: J. Org. Chem. 21, 739 (1956).
27. Buendia J.: Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 2778.
28. Cuvigny T., Normant H.: C. R. Acad. Sci. 254 316 (1962).
29. Weast R. C.: *Handbook of Chemistry and Physics*, 55th Ed. CRC Press, Cleveland 1974.
30. Beyer V. D., Duschek Ch., Franz H. J., Hohn R., Hobold W., Kluge P., Pritzkow W., Schmidt H.: J. Prakt. Chem. 313, 956 (1971).
31. Clarke H. T.: J. Chem. Soc. 103, 1689 (1913).
32. Cerichelli G., Illuminati G., Lillocci C.: J. Org. Chem. 45, 3952 (1981).
33. Palomaa H., Kaloinen M. H.: Chem. Ber. 77B, 65 (1944).
34. Paul R.: Ann. Chim. (Paris) 18, 340 (1932).