

DOUBLE ADDITION D'ORGANOMETALLIQUES SUR DES NITRILES α -OXYGENES $R^1C\equiv N$. OBTENTION D'AMINES PRIMAIRES DE TYPE $(R^1RR^1)CNH_2$

R. GAUTHIER, G.P. AXIOTIS et M. CHASTRETTE *

*Laboratoire de Chimie Organique Physique, E.R.A. no. 689, Université Claude Bernard Lyon
 I, 43, Boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne (France)*

(Reçu le 25 mai 1977)

Summary

Synthesis of the amines $(R^1RR^1)CNH_2$ (I) was carried out by the action of two organometallic compounds RM and R^1M' on the α -oxygenated nitriles $R^1C\equiv N$. Aliphatic and unhindered organolithium or α -ethylenic organomagnesium compounds must be used in the second addition. The nature of the two metallic atoms of the aminate $(R^1RR^1)CN(MM')$, precursor of the amine I, has an influence on the yield of this amine. If $M = M' = Li$ an elimination reaction occurs and the amine I is obtained in low yields (2–34%). If $M = Mg$ and $M' = Li$, the intermediate aminate is more stable, and the amine I is formed in good yields (48–75%). A mechanism explaining these results and the formation of by-products is proposed.

Résumé

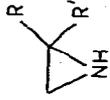
La synthèse d'amines de type $(R^1RR^1)CNH_2$ (I) a été réalisée par action de deux moles d'organométalliques RM et R^1M' sur les nitriles α -oxygénés $R^1C\equiv N$. Des organolithiens aliphatiques non encombrés ou des organomagnésiens α -éthyléniques sont nécessaires pour la seconde addition. Les rendements dépendent de la nature des deux atomes métalliques de l'aminat $(R^1RR^1)CN(MM')$ précurseur de l'amine I. Avec $M = M' = Li$, une réaction d'élimination intervient et l'amine est obtenue avec de faibles rendements (2–34%). Avec $M = Mg$ et $M' = Li$, l'aminat est plus stable et conduit à de bons rendements en amine (48–75%). Un mécanisme est proposé pour expliquer ces résultats et la formation des produits secondaires.

Introduction

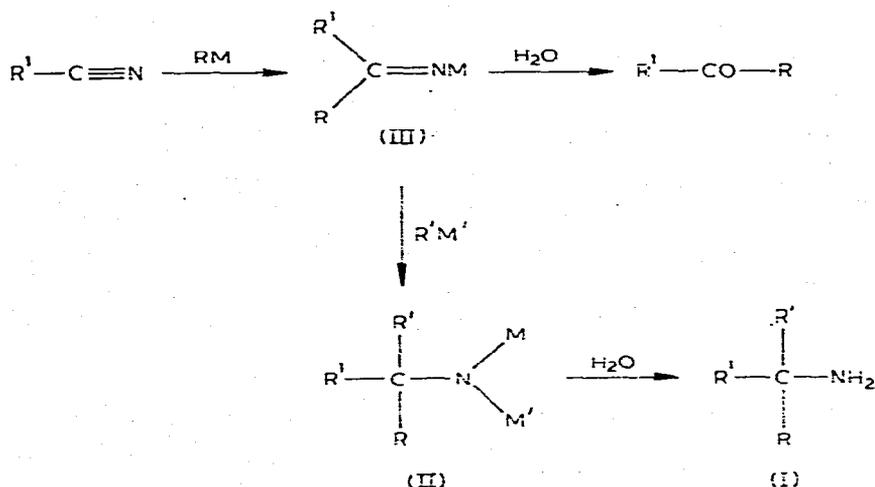
Lors de l'action d'un organométallique RM sur un nitrile $R^1C\equiv N$, la réaction généralement observée est une simple addition conduisant par hydrolyse du

TABLEAU I

CONDENSATION DE DEUX MOLES D'ORGANOMETALLIQUES RMgBr ET R'M' SUR DES NITRILES R'CN^d

R ¹	Réaction	RMgX	R'M'	R ¹ COR	(R ¹ R')CNI ₂	RCOR ¹	
CH ₃ OCH ₂	1 ^b	n-BuMgBr	n-BuLi	27 (IX)	63 (XIII)	3	16 (XX)
	2 ^b	EtMgBr	n-BuLi	15 (XII)	63 (XVI)	1	21 (XVIII)
	3 ^c	PhMgBr	n-BuLi	23 (XI)	48 (XV)	2	—
	4 ^b	PhMgBr	n-BuLi	17 (XII)	62 (XV)	2	—
	5 ^b	n-BuMgBr	PhLi	43 (IX)	10 (XV)	traces	—
	6 ^b	n-BuMgBr	i-PrLi	45 (IX)	13 (XIV)	traces	2 (XIX)
	7 ^b	i-PrMgBr	n-BuLi	51 (X)	2 (XIV)	4	2 (XIX)
	8 ^{b, d}	i-PrMgBr	i-PrLi	46 (X)	0	0	—
	9 ^b	MeMgI	AllylMgBr	30 (I)	70 (II)	0	—
	10 ^b	n-BuMgBr	n-BuLi	40 (V)	63 (VII)	7	—
	11 ^b	MeMgI	AllylMgBr	25 (III)	75 (IV)	0	—
	12 ^b	n-BuMgBr	n-BuLi	23 (VI)	72 (VIII)	5	—
n-Bu	13 ^{b, e}	EtMgBr	n-BuLi	78	0	0	—

^a Les chiffres romains donnés entre parenthèses après les rendements en % représentent les numéros des produits décrits dans la partie expérimentale. ^b Réaction à reflux (65°C). ^c Réaction à température ambiante. ^{d, e} Il se forme en plus respectivement 10% (XXI) et 22% (XXII) de produit de condensation du nitrile sur lui-même.



SCHEMA 1

cétiminate à une cétone R^1COR . Dans le cas particulier de nitriles activés (nitriles α -oxygénés ou benzonitrile) deux additions successives peuvent conduire à la formation de l'amine primaire $(\text{R}^1\text{RR}')\text{CNH}_2$ (I) par hydrolyse de l'aminat II, mais la seconde addition, plus difficile à réaliser, nécessite des conditions plus sévères [1] ou l'emploi de groupes R' α -éthyléniques [2-5].

Nous avons montré [6] que la seconde addition pouvait être favorisée par l'emploi d'organométalliques très-réactifs tels que les organolithiens, qui présentent en plus l'avantage de permettre de généraliser cette réaction à des groupes alkyles plus variés. Effectivement, les rendements en amine sont alors satisfaisants [6]. Nous avons envisagé l'action directe sur le nitrile de deux moles d'organolithien; dans ces conditions, des réactions secondaires sont observées et les rendements en amine sont nettement plus faibles.

Cet article présente les résultats obtenus avec des nitriles α -oxygénés par action d'une part d'une mole d'organomagnésien puis d'une mole d'organolithien et d'autre part de deux moles d'organolithien. Nous proposons un schéma expliquant l'influence des conditions expérimentales et la formation des produits secondaires observés.

Résultats

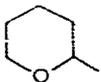
Le Tableau 1 concerne les réactions pour lesquelles une mole d'organomagnésien est toujours utilisée dans la première addition, le second organométallique étant soit le bromure d'allylmagnésium, soit un organolithien $\text{R}'\text{Li}$ ($\text{R}' = n\text{-Bu}$, $i\text{-Pr}$, Ph).

L'examen du Tableau 1 indique que le bromure d'allylmagnésium s'avère suffisamment réactif pour s'ajouter sur le cétiminate intermédiaire en donnant un mélange de cétone (25-30% de monoaddition) et d'amine I (70-75% de double addition).

L'augmentation progressive de l'encombrement des organométalliques abaisse

TABLEAU 2

CONDENSATION D'ORGANOLITHIENS R^1Li ET R^2Li SUR LES NITRILES $R^1C\equiv N^a$

R^1	Réaction	R	R^2	R^1COR	$(R^1RR^2)CNH_2$	$RCOR'$	Produit de condensation du nitrile	
CH_3OCH_2	14 ^b	2 n-Bu		29 (IX)	34 (XIII)	7	14 (XXI)	
	15 ^c	2 n-Bu		27 (IX)	12 (XIII)	15	31 (XXI)	
	16 ^c	3 n-Bu		34 (IX)	9 (XIII)	37	5 (XXI)	
	17 ^{c, d}	2 Ph		1 (XI)	traces	traces	7 (XXI)	
	18 ^c	2 i-Pr		15 (X)	0	3	45 (XXI)	
	19 ^{c, d}	Ph	n-Bu	traces	traces	traces	traces	
	20 ^{c, d}	n-Bu	Ph	7 (IX)	9 (XV)	13	15 (XXI)	
		21 ^b	3 n-Bu		45 (V)	4 (VII)	51	0
		22 ^c	3 n-Bu		24 (V)	2 (VII)	74	0
	n-Bu	23 ^c	3 n-Bu		95	0	0	0

^a Les chiffres romains donnés entre parenthèses après les rendements en % représentent les numéros des produits décrits dans la partie expérimentale. ^b Réaction à température ambiante. ^c Réaction à reflux (65°C). ^d Des quantités notables de produit de polymérisation ont été obtenues.

le rendement en amine (réaction 7) qui devient nul avec deux groupes isopropyle (réaction 8). Quand un organolithien non ramifié est utilisé dans la seconde étape, nous obtenons, à côté de la cétone R^1COR , l'amine I avec des rendements satisfaisants (48–72%). En plus des produits de monoaddition et de double addition, nous observons la formation de trois produits secondaires: des cétones de type R^2COR , des dialkyl-2,2 aziridines et le produit de condensation du nitrile sur lui-même.

Enfin la réaction avec un nitrile aliphatique non oxygéné (réaction 13) s'arrête au stade de la monoaddition.

Le Tableau 2 rassemble les résultats des réactions entre une mole de nitrile $R^1C\equiv N$ et deux ou trois moles d'organolithien identiques ou différents.

A côté des cétones R^1COR , nous obtenons ici encore les amines I, mais les rendements sont plus faibles que précédemment et ils diminuent quand la température de réaction augmente ou quand un excès d'organolithien est utilisé (réactions 14, 15, 16). Corrélativement, nous obtenons des quantités plus importantes de cétone $RCOR'$, de produit de condensation du nitrile sur lui-même et parfois de goudrons. De même, une augmentation considérable de la quantité de cétone $RCOR'$ est observée lors du passage d'un nitrile primaire à un nitrile secondaire (réactions 16 et 22).

Les réactions avec le phényllithium montrent qu'il a une tendance beaucoup plus marquée à donner des produits de polymérisation qu'à s'additionner. Les rendements en produits d'addition des réactions 17, 19 et 20 sont en effet très faibles.

Enfin le butyllithium, même en excès, ne permet pas une double addition sur un nitrile aliphatique non oxygéné (réaction 23).

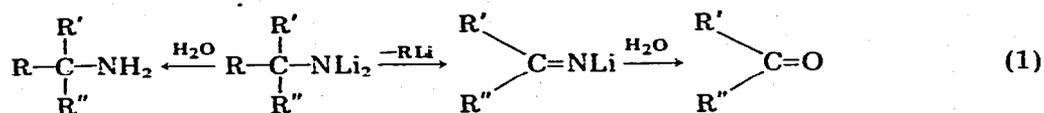
Discussion

L'obtention de la cétone R^1COR et de l'amine $(R^1R'R)CNH_2$ (I) s'explique facilement par une simple et une double addition des organométalliques sur le nitrile α -oxygéné $R^1C\equiv N$ (Schéma 1).

À côté de ces produits normalement attendus, nous avons identifié dans les mélanges réactionnels trois produits secondaires: les cétones de type $RCOR'$ impliquant l'élimination du groupe R^1 du nitrile de départ, les dialkyl-2,2 aziridines ne présentant plus le groupe alkoxy du nitrile et le produit de condensation du nitrile sur lui-même.

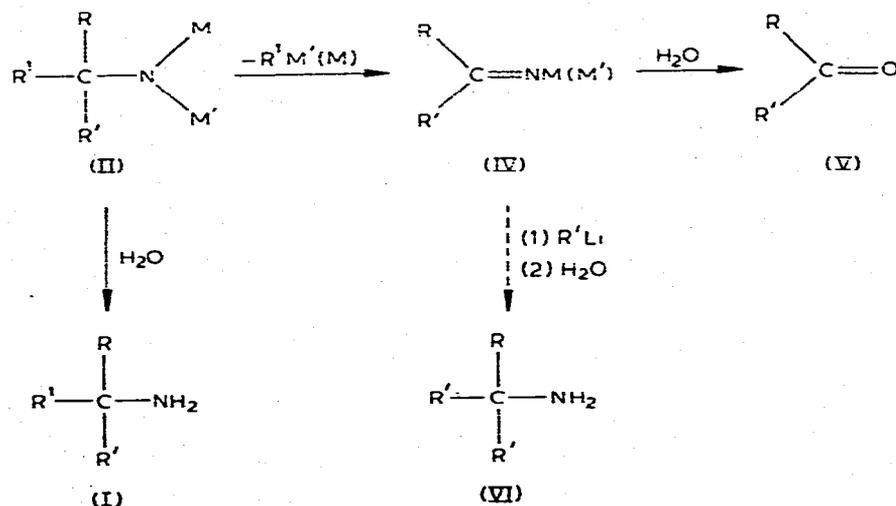
(1) Formation des cétones $RCOR'$

L'obtention des cétones de ce type s'explique par une élimination d'un organométallique R^1M' ou R^1M à partir de l'aminatate intermédiaire II, conduisant à un nouveau cétimate IV puis à la cétone V (Schéma 2). Une telle élimination d'organolithien a été signalée par Richey et al. [7,8] à partir du dérivé dilithié de benzylamines α -substituées (éq. 1).



Cette élimination de $R^1M'(M)$ à partir de l'aminatate II dépend fortement de la nature des atomes métalliques fixés sur l'azote:

— Elle n'est pas observée si $M = M' = Mg$ (réaction 9 et 11) et reste modérée si $M = Mg$ et $M' = Li$ (Tableau 1); dans ce cas la cétone V n'est obtenue qu'avec un rendement inférieur à 10%.



SCHEMA 2

— Par contre, elle devient très importante si $M = M' = \text{Li}$ (Tableau 2): le rendement en cétone V peut atteindre 74% (réaction 22).

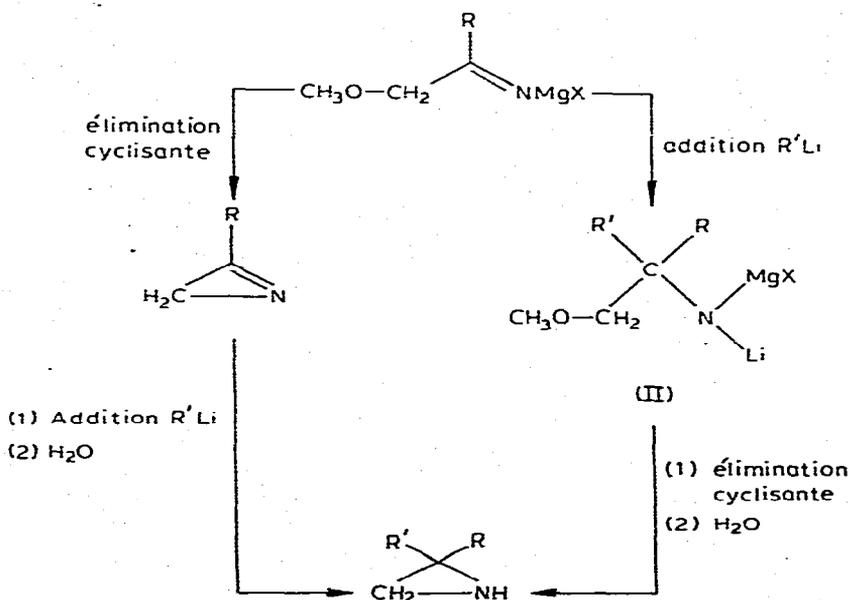
D'autre part, cette élimination de $\text{R}^1\text{M}'(\text{M})$ est plus marquée lorsque la température est plus élevée (réactions 14, 15 ou 21, 22) ou quand un excès d'organolithien est utilisé (réactions 15, 16). Ces observations confirment la faible stabilité de l'aminat II.

Un autre facteur structural, l'encombrement stérique de l'aminat II, a une influence sur les proportions en amine I et en cétone d'élimination V obtenues: en effet, en comparant les résultats obtenus avec les nitriles $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{N}$ ($\text{R}^1 =$ méthoxyméthyle, tétrahydropyranyle) nous constatons que les rendements en cétone V sont plus élevés lorsque l'encombrement de R^1 augmente. Ainsi, bien que les groupes méthoxyméthyle et tétrahydropyranyle aient des caractères nucléofuges voisins, le second est beaucoup plus facilement éliminé (réaction 22) que le premier (réaction 16).

Il semble aussi que l'augmentation de l'encombrement des groupes hydrocarbonés des organométalliques a une influence nette sur le rendement en amine. Deux hypothèses peuvent être envisagées:

— la double addition est gênée par cet encombrement: alors les rendements en amine I et en cétone V doivent être tous deux diminués. C'est effectivement ce que nous observons (réactions 17—20).

— l'encombrement a une influence sur la stabilité de l'aminat II formé, qui élimine plus facilement R^1Li . Dans ce cas, en fin de réaction nous devrions avoir une diminution du rendement en amine I et une augmentation du rendement en cétone V, ce qui n'est pas constaté.



SCHEMA 3

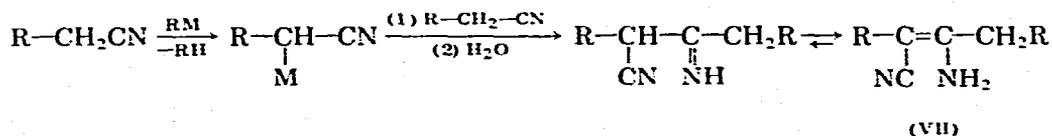
(2) Formation d'aziridines

Nous n'avons obtenu d'aziridines qu'avec le méthoxyacétonitrile et dans le seul cas où une mole d'organomagnésien, puis une mole d'organolithien ont été utilisées.

Ces aziridines, qui ne contiennent plus le groupement alkoxy, correspondent donc à une élimination de ce dernier lors de la cyclisation. Cette élimination peut avoir lieu soit au stade de l'aminat II, soit au stade du cétimate III qui conduirait à l'aziridine après une deuxième addition sur l'azirine formée (Schéma 3). Il est difficile de choisir entre ces deux mécanismes, cependant les hydrolyses effectuées au stade de la première addition n'ont mis en évidence que des cétones de simple addition et non des produits d'hydrolyse pouvant provenir de la décomposition d'azirines, ce qui nous fait pencher vers le mécanisme d'"addition-élimination".

(3) Formation du produit de condensation

Lorsqu'une mole d'organolithien ou une mole de bromure d'isopropylmagnésium est utilisée pour la première étape de la réaction, des quantités importantes de produit de condensation VII du méthoxyacétonitrile sur lui-même sont obtenues. Ces résultats mettent en évidence la caractère déprotonant puissant des organolithiens et des organomagnésiens ramifiés par rapport aux organomagnésiens de n-alkyle. Le produit VII se forme par α -métallation du nitrile, puis addition sur la triple liaison d'une autre molécule de nitrile selon:



Un produit de condensation analogue a été observé avec le valéronitrile (réaction 13).

(4) Cas des nitriles non oxygénés

Nous constatons que le cétimate IV ne réagit pas avec une autre molécule d'organométallique $\text{R}'\text{Li}$ pour conduire à l'amine $(\text{RR}'_2)\text{CNH}_2$ (VI) ne présentant plus le groupe R^1 (Schéma 2). Ceci est en accord avec le fait qu'à partir du valéronitrile, qui conduit au même cétimate IV par monoaddition, le seul produit observé est la cétone issue de ce cétimate (réaction 13). L'absence d'amine I et de dibutylcétone dans cette réaction exclut en outre la possibilité d'une double addition suivie d'une élimination dans la réaction 23, pour laquelle la totalité de la dibutylcétone observée provient donc d'une monoaddition. Le cétimate IV, qui n'est pas activé par un groupe alkoxy, n'est pas assez réactif pour additionner l'organométallique $\text{R}'\text{Li}$. Il semble donc que l'obtention d'amine I n'est possible qu'avec des nitriles (ou cétimates) activés, dans notre cas, par le groupe alkoxy-méthyle.

Une autre réaction de double addition de butyllithium sur un nitrile activé, le benzonitrile, est citée dans la littérature [9]. Nous avons repris cette expérience (Tableau 3) et constaté que l'aminat dilithié II subit facilement une réaction d'élimination conduisant à la dibutylcétone. Le contact prolongé avec

TABLEAU 3
REACTION DU n-BUTYLLITHIUM (3 moles) SUR LE BENZONITRILE (1 mole) DANS L'HEXANE

Conditions	PhCO-n-Bu	$\begin{array}{c} \text{n-Bu} \\ \\ \text{Ph}-\text{C}-\text{NH}_2^a \\ \\ \text{n-Bu} \end{array}$	n-BuCO-n-Bu
3 h, 18° C	18	44	38
22 h, 18° C	17	29	54
10 h, 65° C	22	7	71

^a Produit XVII dans la partie expérimentale.

un excès de butyllithium ou une élévation de température favorisent cette élimination.

Conclusion

La synthèse d'amine I de type (R¹RR')CNH₂ a été réalisée à partir de nitriles α-oxygénés R¹C≡N par deux additions successives d'organométalliques RM et R'M'. Le second organométallique R'M' doit être suffisamment réactif pour réagir avec le cétiminate résultant de la première addition. Seuls sont donc utilisables pour la seconde addition les organomagnésiens α-éthyléniques et les organolithiens aliphatiques non encombrés.

Si l'aminat alors obtenu comporte deux atomes de lithium, il est peu stable et évolue vers la cétone du type RCOR' par élimination d'organométallique R'M'(M). Au contraire si l'aminat comporte un atome de magnésium et un atome de lithium cette réaction secondaire est limitée. L'obtention d'amine I sera donc favorisée en utilisant un organomagnésien pour la première étape, puis un organolithien pour la seconde.

Enfin dans les conditions utilisées ici, la double addition n'est possible que si le nitrile possède un groupement activant, tel que alkoxy ou phényle.

Partie expérimentale

Réactifs

Le méthoxyacétonitrile commercial (Fluka) a été utilisé directement. Nous avons préparé les cyano-2 tétrahydropyranne et cyano-2 tétrahydrofurane selon [10-13].

Les organomagnésiens sont préparés dans l'éther éthylique selon les conditions habituelles.

Nous avons utilisé le phényllithium et le butyllithium commerciaux (Fluka) après dosage acide-base. Pour la préparation de l'isopropyllithium nous avons suivi le mode opératoire décrit [14] et effectué le dosage de la même façon.

L'éther éthylique nécessaire à la préparation des organomagnésiens et aux réactions a été passé sur tamis moléculaires, puis stocké sur sodium filé.

Modes opératoires

Toutes les opérations ont été effectuées sous atmosphère d'azote dans un

ballon tétacol de 250 ml équipé d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant surmonté d'une gaine à chlorure de calcium et d'une ampoule de coulée. Le mode opératoire A a été suivi pour les réactions du Tableau 1 et les réactions 18 et 19 du Tableau 2, le mode opératoire B pour toutes les autres réactions.

Mode opératoire A. Dans le ballon contenant la solution étherée d'organomagnésien on ajoute goutte à goutte sous agitation et à température ambiante le nitrile dilué dans environ le double de son volume d'éther éthylique. On poursuit l'agitation à température ambiante durant 24 h, puis on porte à reflux environ 3 h et, après refroidissement de la solution, on ajoute goutte à goutte le second organométallique R'M'. On agite à température ambiante 24–36 h, puis environ 10 h à reflux. Le milieu réactionnel refroidi à 0°C est hydrolysé par environ son volume d'une solution saturée de chlorure d'ammonium. Après extraction et séchage sur sulfate de magnésium le solvant est évaporé et le mélange analysé.

Mode opératoire B. Dans le ballon contenant l'organométallique, on ajoute goutte à goutte le nitrile dissous dans environ le double de son volume d'éther éthylique. On agite 24–36 h à température ambiante, puis environ 3 h à reflux. On traite ensuite selon A.

Analyse des produits

Nous avons identifié tous les produits par CPV à l'aide d'un appareil Intersmat IGC12M à catharomètre (Phase stationnaire Apiezon, Carbowax ou DEGS, température de colonne 120–180°C, injecteur 200°C, détecteur 230°C). Les produits ont été séparés, sauf pour les réactions 9 et 11, par distillation sur colonne à bande tournante. Les rendements indiqués concernent les produits obtenus après distillation et sont basés sur le nitrile de départ. Pour les réactions 9 et 11, nous avons calculé les rendements par CPV sous les mêmes conditions après étalonnage. Nous avons isolé les cétones d'addition et les amines correspondantes en vue de leur identification par CCM (support silice; éluant éther/éther de pétrole 2 : 3).

En aucun cas du nitrile de départ non transformé n'a été mis en évidence. Les cétones de simple addition ont été comparées avec des échantillons connus préparés par ailleurs, par action d'une mole d'organomagnésien correspondant sur le nitrile. Dans la réaction avec le benzonitrile, le phényllithium éliminé à partir de l'aminat a été détecté par ses produits de condensation avec les iodures de méthyle (toluène) et d'isopropyle (cumène).

Identification des produits

Les températures sont données non corrigées. Les principales bandes d'absorption en infra-rouge sont données en cm^{-1} . Pour les spectres de RMN, nous donnons successivement la valeur de δ en ppm, la multiplicité du signal, la valeur de l'intégrale et la nature des protons.

α -Acétyl tétrahydropyranne (I). Liquide incolore, Eb 80°C/13 mmHg. IR: 1705; 1100. RMN: 1.5 (m, 6, cycle); 2.05 (s, 3, CH_3); 3.5 (m, 3, H en α de l'oxygène).

Amino-2 α -tétrahydropyryl-2-pentène-4 (II). Liquide incolore. IR: 3200–3350 (2 bandes faibles); 3050; 1610; 1100. RMN: 0.9 (s, 3, CH_3); 1.2 (s, 2,

NH₂); 1.5 (m, 6, H du cycle); 2.1 (m, 2, CH₂-C=C); 3.5 (m, 3, H en α de l'oxygène); 5.5 (m, 3, CH=CH₂).

α-Acétyle tétrahydrofuranne (III). Liquide incolore, Eb. 76°C/13 mmHg (lit. [15] Eb. 170–174°C/760 mmHg). IR: 1705; 1100. RMN: 1.5 (m, 4, H du cycle); 2.0 (s, 3, CH₃); 3.5 (m, 3, H en α de l'oxygène).

Amino-2 α-tétrahydrofuryl-2 pentène-4 (IV). Liquide incolore. IR: 3350–3200 (2 bandes faibles); 3050; 1620; 1100. RMN: 0.9 (s, 3, CH₃); 1.0 (s, 2, CH₂); 1.6 (m, 4, H du cycle); 2.1 (m, 2, CH₂-C=C); 3.7 (m, 3, H en α de l'oxygène); 5.5 (m, 3, -CH=CH₂).

α-Tétrahydropyrylbutylcétone (V). Liquide incolore, Eb. 56°C/0.5 mmHg; n_D^{20} 1.4490. IR: 1810; 1130. RMN: 0.9 (t, 3, CH₃); 1.4 (m, 4, CH₂); 1.85 (m, 6, CH₂); 2.4 (m, 2, CH₂CO); 4.0 (m, 3, H en α de l'oxygène).

α-Tétrahydrofurylbutylcétone (VI). Liquide incolore, Eb. 54°C/0.5 mmHg, n_D^{20} 1.4444. IR: 1710; 1120. RMN: 0.9 (t, 3, CH₃); 1.4 (m, 4, CH₂); 1.9 (m, 4, CH₂); 2.5 (m, 2, CH₂-CO); 4.6 (m, 3, H en α de l'oxygène).

Amino-5 α-tétrahydropyryl-5 nonane (VII). Liquide incolore, Eb. 82°C/0.5 mmHg; n_D^{20} 1.4656. IR: 3300 (2 bandes faibles); 1200; 1100. RMN: 0.9 (m, 6, CH₃); 1.1 (s, 2, NH₂); 1.4 (m, 12, CH₂); 3.6 (m, 3, H en α de l'oxygène). Masse: 227; 170; 142. Analyse: Tr.: C, 73.76; H, 12.87; N, 6.15. C₁₄H₂₉NO calc.: C, 73.95; H, 12.86; N, 6.16%.

Amino-5 α-tétrahydrofuryl-5 nonane (VIII). Liquide incolore, Eb. 80°C/0.5 mmHg; n_D^{20} 1.4566. IR: 3350 (2 bandes faibles); 1200; 1080. RMN: 0.9 (t, 6, CH₃); 1.1 (s, 2, NH₂); 1.3 (m, 12, CH₂); 1.6 (m, 4, CH₂ cycle); 3.6 (m, 3, H en α de l'oxygène).

Méthoxy-1-hexanone-2 (IX). Liquide incolore, Eb. 95°C/13 mmHg; n_D^{20} 1.4183 (lit. [16] n_D^{20} 1.4173). IR: 1710; 1120. RMN: 0.9 (t, 3, CH₃); 1.5 (m, 4, CH₂); 2.45 (t, 2, CH₂-CO); 3.4 (s, 3, CH₃O); 3.8 (s, 2, OCH₂).

Méthoxy-1 méthyl-3 butanone-2 (X). Liquide incolore, Eb. 41°C/13 mmHg; n_D^{20} 1.4092 (lit. [16] n_D^{20} 1.4078). IR: 1710; 1200.

Méthoxy acétophénone (XI). Liquide incolore, Eb. 65°C/0.5 mmHg (lit. [17] Eb. 124–126°C/19 mmHg) n_D^{20} 1.5362.

Méthoxy-1 butanone-2 (XII). Liquide incolore, Eb. 55°C/18 mmHg; n_D^{20} 1.4058 (lit. [16] n_D^{20} 1.4063). IR: 1710; 1130.

Méthoxyméthyl-5 amino-5 nonane (XIII). Liquide incolore, Eb. 70°C/2 mmHg; n_D^{20} 1.4386. IR: 3330 (2 bandes faibles); 1180; 1080. RMN: 0.9 (m, 6, CH₃); 1.0 (s, 2, NH₂); 1.2 (m, 12, CH₂); 3.2 (s, 2, OCH₂-); 3.3 (s, 3, CH₃O-). Masse: 187; 142; 130. Analyse: Tr.: C, 70.59; H, 13.54; N, 7.52. C₁₁H₂₅NO calc.: C, 70.53; H, 13.45; N, 7.48%.

Méthyl-2 méthoxyméthyl-3 amino-3 heptane (XIV). Liquide incolore, Eb. 89°C/11 mmHg; n_D^{20} 1.4474. IR: 3340 (2 bandes faibles); 1210; 1090. RMN: 0.85–1 (m, 9, CH₃); 1.2 (m, 8, CH₂ et NH₂); 1.6 (m, 1, CH); 3.15 (s, 2, CH₂O-); 3.3 (s, 3, CH₃O). Masse: 173; 130; 128; 116.

Méthoxy-1 phényl-2 amino-2 hexane (XV). Liquide incolore, Eb. 91°C/1.5 mmHg; n_D^{20} 1.5052. IR: 3300 (2 bandes faibles); 3020–3050; 1620; 1090; 1120. RMN: 0.95 (m, 3, CH₃); 1–2 (m, 8, CH₂ et NH₂); 3.3 (s, 3, OCH₃); 3.4 (s, 2, OCH₂); 7.4 (m, 5, H arom.). Masse: 207; 162; 150; 130.

Méthoxyméthyl-3 amino-3 heptane (XVI). Liquide incolore, Eb. 80°C/17 mmHg; n_D^{20} 1.4348. IR: 3300 (2 bandes faibles); 1190; 1090. RMN: 0.85–0.95

(m, 6, CH₃); 1—1.5 (m, 10, CH₂ et NH₂); 3.1 (s, 2, OCH₂); 3.3 (s, 3, OCH₃).

Phényl-5 amino-5 nonane (XVII). Liquide jaunâtre, Eb. 96—98°C/2 mmHg; n_D^{20} 1.4968 (lit. [9] n_D^{20} 1.5001). Masse: 219; 162.

Ethyl-2 butyl-2 aziridine (XVIII). Liquide incolore, Eb. 48°C/1 mmHg; n_D^{20} 1.4341. IR: 3250 (1 bande); 1485. RMN: 0.5 (s, 1, NH); 1.0 (m, 6, CH₃); 1.35 (m, 10, CH₂). Masse: 127; 126; 112; 98; 84; 70; 56. Analyse Tr.: C, 74.60; H, 13.50; N, 11.26. C₈H₁₇N calc.: C, 75.52; H, 13.47; N, 11.01%.

Butyl-2 isopropyl-2 aziridine (XIX). Liquide incolore, Eb. 80°C/13 mmHg. IR: 3240 (1 bande); 1490. RMN: 0.45 (s, 1, NH); 0.85—1 (m, 9, CH₃); 1.4 (m, 9, CH₂ et CH). Masse: 141; 140; 126; 112; 98; 84; 70; 56.

Dibutyl-2,2 aziridine (XX). Liquide incolore, Eb. 65°C/2 mmHg. IR: 3250 (1 bande); 1490. RMN: 0.5 (s, 1, NH); 0.85—1.5 (m, 20, CH₂ et CH₃). Masse: 155; 154; 140; 112; 98; 84. Analyse: Tr.: C, 76.40; H, 13.65; N, 8.82. C₁₀H₂₁N calc.: C, 77.35; H, 13.63; N, 9.02%.

Diméthoxy-1,3 cyano-1 amino-2 propène-1 (XXI). Solide jaunâtre peu stable, P.f. 48—49°C; Eb. 75°C/2 mmHg. IR: deux bandes intenses à 3460 et 3350; 2160; 1620; 1120. RMN: 3.35 (s, 3, CH₃O); 3.6 (s, 3, CH₃O—C=C); 4.1 (s, 2, OCH₂—C=C); 5.35 (s, 2, NH₂). Masse: 142; 127; 111; 97. Analyse: Tr.: C, 51.36; H, 8.26; N, 19.80. C₆H₁₀N₂O₂ calc.: C, 50.69; H, 7.09; N, 19.71%.

Amino-5 cyano-4 nonène-4 (XXII). Liquide jaunâtre. Eb. 108°C/0.05 mmHg; n_D^{20} 1.5055. IR: deux bandes intenses à 3440 et 3360; 2180; 1640. RMN: 1.0 (m, 6, CH₃); 1.2—2.2 (m, 6, CH₂); 2.35 (m, 4, CH₂—C=C); 4.95 (s, 2, NH₂).

Bibliographie

- 1 G. Alvernhe et A. Laurent, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 1057.
- 2 B.B. Allen et H.R. Henze, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61 (1939) 1970.
- 3 H.R. Henze et T.R. Thomson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65 (1943) 1422.
- 4 H.R. Henze, G.L. Sutherland et G.D. Edwards, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 4915.
- 5 H.R. Henze, B.B. Allen et W.B. Leslie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65 (1943) 87.
- 6 M. Chastrette, G. Axiotis et R. Gauthier, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 23.
- 7 H.G. Richey, W.F. Erickson et A.S. Heyn, *Tetrahedron Lett.* (1971) 2187.
- 8 W.F. Erickson et H.G. Richey, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 2814.
- 9 J. Pornet et L. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 841.
- 10 B.A. Nelson, E.J. Hodges et J.I. Simon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 21 (1956) 798.
- 11 H. Scheibler, F. Sotscheck et H. Friese, *Chem. Ber.*, 57 (1924) 1443.
- 12 R.T. Bertz, *Org. Synth.*, Coll. Vol. IV, 2ème éd., 1967, p. 489, John Wiley.
- 13 N. Williams, *Chem. Ber.*, 60 (1927) 2509.
- 14 H. Gilman, W. Langham et F. Moore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62 (1940) 2327.
- 15 T. Kariyone, *J. Pharm. Soc. Jap.*, 515 (1925) 1.
- 16 H. Henze et N.E. Rigler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56 (1934) 1350.
- 17 M.S. Newman et P.F. Beal, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 5161.