

Synthèse régiospécifique d'amines tertiaires à groupe secondaire bi-insaturé

D. Mesnard et L. Miginiac *

Laboratoire de Synthèse Organique associé au CNRS (U.R.A. 81) Université de Poitiers,
 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)

(Reçu le 16 février 1989)

Abstract

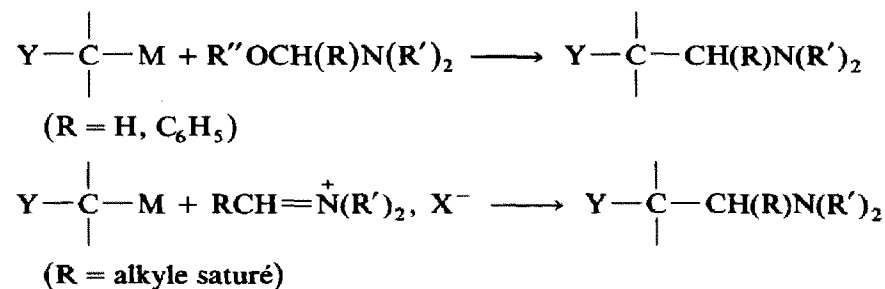
We describe the regiospecific preparation of tertiary amines with a symmetrical (or dissymmetrical) doubly unsaturated secondary group, by reaction of an allylic, vinylic or acetylenic organometallic derivative with a dialkylformamido acetal, a chlorinated iminium salt or an alkynyl aminoether.

Résumé

La synthèse régiospécifique par voie organométallique d'amines tertiaires à groupe secondaire bi-insaturé, symétrique ou dissymétrique, a été réalisée à partir d'un acétal de formamide, d'un sel d'immonium chloré ou d'un *gem*-aminoéther acétylénique.

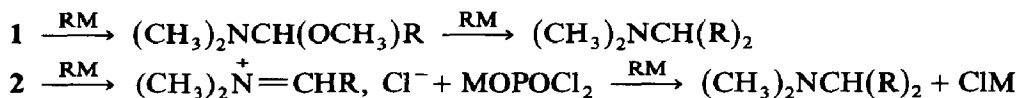
Introduction

Il a été récemment montré qu'il était possible de réaliser la synthèse univoque d'amines tertiaires à groupe insaturé et/ou fonctionnel par voie organométallique à partir de *gem*-aminoéthers [1,4–6] et de sels d'immonium [2–6]:



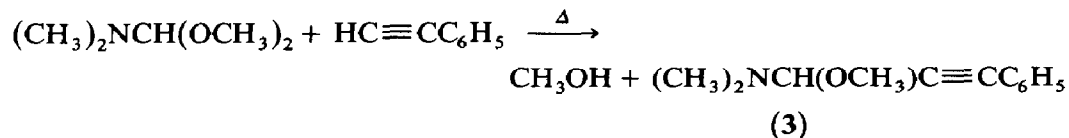
Compte tenu de l'intérêt biologique présenté par certains types d'amines insaturées [28,29], il nous a paru intéressant de tenter de généraliser la méthode de synthèse ci-dessus à la préparation d'amines tertiaires du type $(R')_2NCH(R)_2$ (R = groupe alkyle insaturé) en faisant appel à l'action d'organométalliques à chaîne insaturée (allylique, propargylique, vinylique ou acétylénique): soit sur l'acétal d'amide $(CH_3)_2NCH(OCH_3)_2$ (**1**, préparé selon les réf. 7-9), soit sur le sel d'immonium chloré $(CH_3)_2\overset{+}{N}=CHCl$, $OPOCl_2^-$ (**2**, préparé selon la réf. 10).

En effet, les réactifs **1** et **2** sont susceptibles de réagir avec deux équivalents d'organométallique RM , vraisemblablement selon les schémas réactionnels ci-dessous:



Ceci revient à obtenir in situ un *gem*-aminoéther ou un sel d'immonium à groupe allylique, propargylique, vinylique ou acétylénique, composés très difficiles, voire impossibles à préparer directement. A noter que l'action sur **1** d'un magnésien saturé $RMgX$ ou d'un énoxysilane conduit directement à l'amine $(CH_3)_2NCH(R)_2$ avec des rendements de 60 à 70% [11,12].

Enfin nous avons également envisagé la possibilité de préparer des amines tertiaires de type $(R')_2NCH(R)(R'')$ (R'' = alcynyle, R = groupe alkyle insaturé) à partir du *gem*-aminoéther (**3**) (préparé selon les réf. 13,14):



Action des organométalliques sur **1** et **2**

(1) Cas des organométalliques allyliques

Les essais sur **1** et **2** ont été réalisés avec les aluminiques, magnésiens et zinciques dérivant du bromure d'allyle et du bromure de crotyle, ainsi qu'avec les zinciques issus du bromure de méthallyle et du bromure d'heptényle.

Les résultats obtenus figurent dans le Tableau 1 et permettent les constatations suivantes:

(a) Nous observons dans tous les cas une réaction conduisant d'emblée à l'amine tertiaire, l'arrêt à un intermédiaire n'ayant pas pu être mis en évidence. Ce sont les zinciques qui conduisent aux meilleurs rendements; par contre, un essai effectué avec le lithien de crotyle n'a donné aucun résultat.

(b) En série allylique substituée, la réaction a toujours lieu avec transposition allylique totale au niveau de l'organométallique, ce qui permet d'atteindre des amines tertiaires possédant un groupement secondaire très encombré:

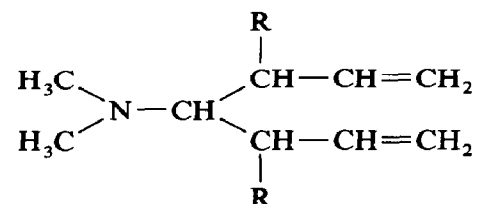


Tableau 1

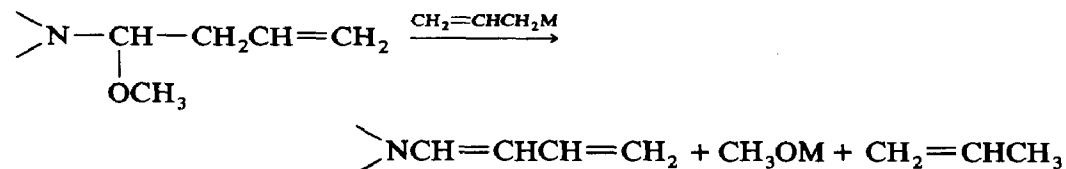
Action d'organométalliques allyliques sur 1 et 2

Organométallique/ solvant	Amine obtenue	Action sur 1		Action sur 2	
		Condi- tions	Rdt. (%)	Condi- tions	Rdt. (%)
CH ₂ =CHCH ₂ Al _{2/3} Br/ éther	(CH ₃) ₂ NCH(CH ₂ CH=CH ₂) ₂	^a	< 5	^b	< 5
CH ₂ =CHCH ₂ MgBr/ éther		^a	15	^b	18
CH ₂ =CHCH ₂ ZnBr/ THF		^a	47	^b	33
CH ₃ CH=CHCH ₂ Al _{2/3} Br/ THF	(CH ₃) ₂ NCH(CH(CH ₃)CH=CH ₂) ₂	^a	40	^b	42
CH ₃ CH=CHCH ₂ MgBr/ éther		^a	50	^b	44
CH ₃ CH=CHCH ₂ ZnBr/ THF		^a	60	^b	65
CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂ ZnBr/ THF	(CH ₃) ₂ NCH(CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂) ₂	^a	30	-	-
C ₄ H ₉ CH=CHCH ₂ ZnBr/ THF	(CH ₃) ₂ NCH(CH(n-C ₄ H ₉)-CH=CH ₂) ₂	^a	54	^b	56

^a Proportions 2.4 RM/1 acétal d'amide, milieu éther (ou THF), réaction à 0 °C, puis 4 h à 20 °C.^b Proportions 3.2 RM/1 sel d'immonium, milieu éther (ou THF)/CHCl₃, réaction à 0 °C, puis 4 h à 20 °C.

(c) Pour un organométallique donné, les rendements obtenus sont voisins qu'il s'agisse de 1 ou de 2, mais un plus grand excès d'organométallique est nécessaire dans le cas de 2 pour atteindre un bon rendement (voir conditions (a) et (b)).

(d) En série allylique simple, les rendements de la réaction avec 1 et avec 2 sont nettement plus faibles qu'en série allylique substituée et on constate souvent la formation de résidus abondants. Pour rendre compte de ces observations, on peut envisager, en accord avec la réf. 11, l'intervention au niveau du *gem*-aminoéther intermédiaire (cas des réactions avec 1) d'une réaction secondaire de β -élimination:

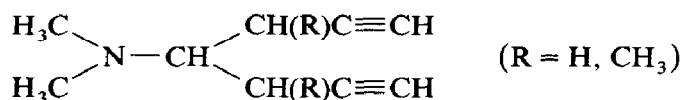


L'énamine ainsi formée ne réagit pas avec l'organométallique et est très facilement polymérisable [27].

Cette réaction secondaire semble intervenir plus difficilement avec les zinciques qu'avec les autres organométalliques et ne se manifeste pratiquement pas lorsque la structure allylique est ramifiée. Une réaction secondaire similaire peut être envisagée dans le cas de 2 au niveau du sel d'immonium intermédiaire.

(2) *Cas des organométalliques issus de bromures propargyliques*

Les essais effectués sur **1** et **2** avec les zinciques issus du bromure de propargyle et du bromo-3 butyne-1 préparés au sein du THF, selon la réf. 16, n'ont pas permis d'obtenir les amines:

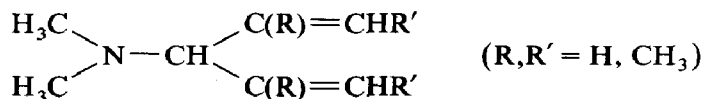


même en variant les conditions expérimentales. Signalons également qu'aucune réaction n'a pu être mise en évidence entre **1** ou **2** et l'aluminique, le magnésien ou le zincique préparé à partir du bromo-1 butyne-2, au sein de l'éther ou du THF.

La présence de résidus abondants dans tous ces essais semble indiquer une polymérisation très importante au niveau des intermédiaires de la réaction.

(3) *Cas des magnésiens vinyliques*

Les magnésiens vinyliques issus du bromo-1 propène et du bromo-2 propène, réagissent facilement avec **1** et **2**, conduisant aux amines attendues, avec de bons rendements (Tableau 2):



Le rendement est moyen dans le cas du magnésien issu d'une amine bromo-vinylique, mais celui-ci est connu pour donner des rendements de 20 à 40% seulement lors de son action sur les dérivés halogénés et les dérivés carbonylés [24].

Cette méthode est nettement préférable à celle qui consisterait à essayer de préparer un halogénure biallylique pur, puis à le faire réagir avec une amine secondaire.

(4) *Cas des magnésiens acétyléniques*

Les magnésiens issus d'alcynes vrais, simples ou fonctionnels, réagissent facile-

Tableau 2

Action de magnésiens vinyliques sur **1** et **2**

Organométallique/ solvant	Amine obtenue	Action sur 1		Action sur 2	
		Condi- tions	Rdt. (%)	Condi- tions	Rdt. (%)
CH ₃ CH=CHMgBr/ THF	(CH ₃) ₂ NCH(CH=CHCH ₃) ₂	^a	78	^b	75
CH ₂ =C(CH ₃)MgBr/ THF	(CH ₃) ₂ NCH(C(CH ₃)=CH ₃) ₂	^a	40	-	-
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH=CHMgBr/ THF	(CH ₃) ₂ NCH(CH=CHCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂) ₂	^a	20	-	-

^a Proportions 2.4 RM/1 acétal d'amide, milieu THF, réaction à 0 °C, puis 4 h à 20 °C. ^b Proportions 3.2 RM/1 sel d'immonium, milieu THF/CHCl₃, réaction à 0 °C, puis 15 h à 20 °C.

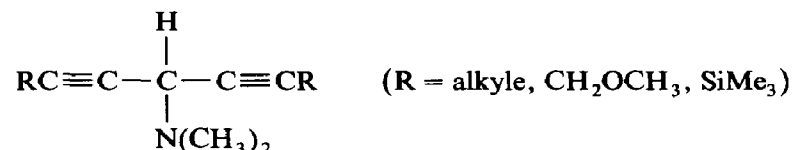
Tableau 3

Action de magnésiens acétyléniques sur 1 et 2

Organométallique/ solvant	Amine obtenue	Action sur 1		Action sur 2	
		Condi- tions	Rdt. (%)	Condi- tions	Rdt. (%)
C ₄ H ₉ C≡CMgBr/ éther + CH ₂ Cl ₂	(CH ₃) ₂ NCH(C≡C-n-C ₄ H ₉) ₂	^a	45	^b	40
CH ₃ OCH ₂ C≡CMgBr/ éther + CH ₂ Cl ₂	(CH ₃) ₂ NCH(C≡C-CH ₂ OCH ₃) ₂	^a	58	^b	50
Me ₃ SiC≡CMgBr/ éther + CH ₂ Cl ₂	(CH ₃) ₂ NCH(C≡CSiMe ₃) ₂	^a	82	-	-

^a Proportions 2.4 RM/1 acétal d'amide, milieu éther + CH₂Cl₂, réaction à 0°C, puis 4 h à 20°C.^b Proportions 3.2 RM/1 sel d'immonium, milieu éther + CH₂Cl₂/CHCl₃, réaction à 0°C, puis 15 h à 20°C.

ment avec 1 et 2 (Tableau 3) permettant de préparer les amines:



Comme précédemment, cette voie de synthèse est plus commode que celle impliquant la préparation d'un halogénure bipropargylique, puis son action sur une amine secondaire.

Action des organométalliques sur 3Conformément au comportement général des *gem*-aminoéthers vis à vis des organométalliques [1,4-6], les aluminiques et zinciques allyliques, l'aluminique issu

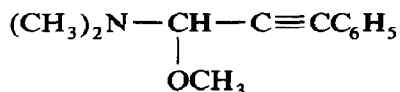
Tableau 4

Action d'organométalliques sur 3

Organométallique/ solvant	Conditions	Amine obtenue	Rdt. (%) ^b
CH ₂ =CHCH ₂ ZnBr/ THF	^a	(CH ₃) ₂ NCHC≡CC ₆ H ₅ CH ₂ CH=CH ₂	65
CH ₃ CH=CHCH ₂ Al _{2/3} Br éther	^a	(CH ₃) ₂ NCHC≡CC ₆ H ₅ CH(CH ₃)CH=CH ₂	57
CH ₂ =C=CHAl _{2/3} Br/ éther	^a	(CH ₃) ₂ NCHC≡CC ₆ H ₅ CH ₂ C≡CH	82
CH ₃ CH=CHMgBr/ THF	^a	(CH ₃) ₂ NCHC≡CC ₆ H ₅ CH=CHCH ₃ (E+Z)	87
CH ₃ OCH ₂ C≡CMgBr/ éther + CH ₂ Cl ₂	^a	(CH ₃) ₂ NCHC≡CC ₆ H ₅ C≡CCH ₂ OCH ₃	63

^a Proportions 1.6 RM/1 *gem*-aminoéther, réaction à 0°C, puis 15 h à 20°C. ^b Rdt. en amine après chlorhydratation, puis traitement par une solution de soude.

du bromure de propargyle et les magnésiens vinyliques ou acétyléniques réagissent facilement avec le *gem*-aminoéther 3:

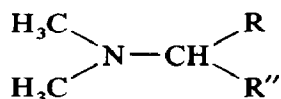


Nous avons ainsi obtenu, avec des rendements de 63 à 87% (Tableau 4) plusieurs amines tertiaires à groupement secondaire dissymétrique bi-insaturé.

Cependant, nous n'avons pas pu généraliser la réaction de formation du *gem*-aminoéther 3 à d'autres alcynes que le phénylacétylène, tels l'hexyne-1, l'octyne-1, le propargylméthyléther ou l'alcool propargylique tétrahydropyrannylé; une telle généralisation serait très intéressante, puisqu'elle permettrait d'éviter d'utiliser la réaction classique de préparation des *gem*-aminoéthers qui nécessite, pour atteindre le même type de structure que 3, d'employer un aldéhyde α -acétylénique, généralement difficile à préparer.

Conclusion

Cette étude nous a permis de mettre au point la synthèse par voie organométallique d'amines tertiaires à groupement secondaire bi-insaturé, symétrique ou dissymétrique:



à partir d'un acétal d'amide, d'un sel d'immonium chloré et d'un *gem*-aminoéther acétylénique. Il n'a cependant pas été possible de fixer deux groupements R propargyliques ou alléniques.

Partie expérimentale

Introduction

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil Intersmat IGC 12 M (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes analytiques de 2 m (diamètre 0.63 cm) remplissage soit 20% SE30, soit 20% Carbowax 20M sur Chromosorb W, ou avec un appareil 90P3 Aerograph (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes préparatives de 3 et 6 m (diamètre 0.95 cm), remplissage soit 30% SE30, soit 30% Carbowax 20M sur Chromosorb W.

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés sur les produits à l'état pur entre lames de chlorure de sodium avec un appareil IR 4240 Beckman. Intensités des bandes: F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible.

Les spectres RMN ont été enregistrés en solution dans CCl_4 à 60 MHz sur un appareil Perkin-Elmer R24A. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence.

Les produits nouveaux ont donné des résultats analytiques correspondant à la formule à $\pm 0.3\%$.

L'appareillage classiquement utilisé est constitué par un ballon à trois tubulures de volume convenable, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à eau, d'un

thermomètre, d'une ampoule à pression égalisée pour l'introduction des réactifs liquides et d'un dispositif permettant de travailler sous atmosphère d'azote.

Préparation des réactifs azotés

(1) Préparation de $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (1) selon les réf. 7-9

(a) Obtention du complexe *N,N*-diméthylformamide-sulfate de diméthyle [7,8].

Dans un ballon à trois tubulures de 500 ml balayé par un courant d'azote, on mélange 1 mol (73 g) de $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ fraîchement purifié selon la réf. 15 et 1 mol (126 g) de sulfate de diméthyle préalablement séché sur K_2CO_3 et distillé (Eb. $76^\circ\text{C}/15$ Torr). Le mélange est chauffé à 80°C pendant 2 h; dès 40°C une réaction s'amorce et la température s'élève d'elle-même à 80°C . Après refroidissement, le milieu réactionnel est lavé avec un égal volume de benzène anhydre, puis d'éther anhydre. Les traces de solvant restantes sont éliminées sous pression réduite.

Le complexe obtenu est utilisé brut (Rdt. pratiquement quantitatif). ($n_{\text{D}}^{20} = 1.4600$; Litt. [8] $n_{\text{D}}^{20} = 1.4586$).

(b) Obtention du diméthylamino-1 diméthoxy-1,1 méthane [8,9]. Dans un ballon à trois tubulures de 2 l, balayé par un courant d'azote, on prépare une solution de méthylate de sodium dans le méthanol à partir de 1 mol de Na (23 g) et 350 ml de méthanol anhydre. Cette solution est refroidie à -10°C et on ajoute à cette température, goutte à goutte, le complexe obtenu précédemment (durée de l'addition 2 h 30 min).

Lorsque l'addition est terminée, l'agitation est maintenue jusqu'à ce que le mélange revienne à température ambiante.

Le mélange est alors distillé directement à partir du milieu réactionnel, sous pression réduite partielle (P 125-130 Torr), et piégé à 40°C dans un récipient contenant 5 g de MgSO_4 .

Lorsque le solide résiduel est bien sec, le liquide recueilli dans le piège est distillé avec une colonne à bande tournante, afin de séparer le maximum de méthanol. Le résidu renfermant essentiellement le produit attendu est alors distillé rapidement (Rdt. 70%) (Eb. $105-106^\circ\text{C}/760$ Torr; Litt. [8] Eb. $106^\circ\text{C}/760$ Torr).

(2) Préparation de $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+=\text{CHCl}$, OPOCl_2^- (2) selon la réf. 10

Il est préparé au sein de CHCl_3 par action de 0.1 mol (15.3 g) de POCl_3 sur 0.1 mol (7.3 g) de $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ purifié selon la réf. 15.

A la solution de 0.1 mol de *N,N*-diméthylformamide dans 20 ml de CHCl_3 (fraîchement distillé), on ajoute goutte à goutte une solution de 0.1 mol de POCl_3 dans 20 ml de CHCl_3 en maintenant la température du milieu réactionnel à $0-5^\circ\text{C}$. Après la fin de l'addition, l'agitation est poursuivie pendant 30 min à 20°C . Le rendement est pratiquement quantitatif et le produit est utilisé tel quel.

(3) Préparation du gem-aminoéther 3 selon la réf. 13

On chauffe à reflux ($110-115^\circ\text{C}$) pendant 8 h un mélange de 0.075 mol (7.6 g) de phénylacétylène et de 0.075 mol (8.9 g) de diméthylacétal du *N*-diméthylformamide

Après refroidissement du mélange, on élimine les produits légers par évaporation-piégeage sous pression réduite; le gem-aminoéther (3) est ainsi obtenu brut avec un rendement de 40 à 45%. Il peut être ensuite distillé sous pression réduite, mais avec une perte importante (Rdt. 20%).

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{OCH}_3)\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$. Eb. 87–88° C/0.1 Torr; IR (cm^{-1}): 2220f ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1600f, 1490m, 775F, 690F (C_6H_5); 1060f ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). RMN (CCl_4 , δ (ppm)); 2.30 (s, 6H, CH_3N); 3.28 (s, 3H, CH_3O); 4.48 (s, 1H, CH); 7.0–7.50 (m, 5H, C_6H_5).

Préparation des organométalliques

(1) *Organométalliques allyliques*. Les aluminiques sont préparés au sein de l'éther (ou du THF) selon les réf. 16, 17, les magnésiens au sein de l'éther selon la réf. 18, les zinciques au sein du THF selon les réf. 16, 19, 20 et les lithiens au sein du THF selon les réf. 21, 22.

(2) *Organométalliques issus de bromures propargyliques*. Les aluminiques sont préparés au sein de l'éther selon les réf. 16, 17, les magnésiens au sein de l'éther selon la réf. 16 et les zinciques au sein du THF selon la réf. 16.

(3) *Organomagnésiens vinyliques*. Ils sont préparés au sein du THF selon les réf. 23, 24.

Pour tous ces organométalliques, le rendement déterminé par pesée du métal restant est de 80 à 85%.

(4) *Organomagnésiens acétyléniques*. Ils sont préparés par réaction d'échange, selon la réf. 25, par action des composés acétyléniques vrais, en solution dans le dichlorométhane, sur le bromure d'éthylmagnésium préparé au sein de l'éther.

Modes opératoires pour la réaction entre un organométallique et un réactif azoté (1, 2 ou 3)

(1) *Réaction avec l'aminoacétal 1*. A l'organométallique préparé à partir de 0.15 mol de dérivé halogéné et refroidi à 0° C, on ajoute goutte à goutte 0.05 mol d'amino-acétal en solution dans 25 ml de solvant. Après la fin de l'addition, on laisse revenir lentement à 20° C en 4 h environ. Le milieu est traité par 200 ml d'une solution glacée ammoniacale à 20% (cas des zinciques) ou par 200 ml de solution glacée saturée en NH_4Cl (cas des magnésiens) ou par 200 ml d'une solution glacée de NaOH à 20% (cas des aluminiques), puis extrait par 5 × 50 ml d'éther. L'ensemble des phases organiques est traité par une solution de HCl à 20% jusqu'à l'obtention de pH 1 pour la phase aqueuse. La phase organique est décantée. La phase aqueuse est traitée par une solution de NaOH à 20% jusqu'à pH 13 de façon à libérer l'amine de son chlorhydrate. Après extraction à l'éther (4 × 40 ml), séchage sur K_2CO_3 et élimination du solvant, l'amine est isolée par distillation.

(2) *Réaction avec le sel d'immonium 2*. A l'organométallique préparé à partir de 0.20 mol de dérivé halogéné et refroidi à 0° C, on ajoute goutte à goutte la solution de CHCl_3 renfermant 0.05 mol de sel d'immonium, tout en maintenant la température du milieu réactionnel à 0° C. Après la fin de l'addition et retour à 20° C, le milieu réactionnel est en général agité pendant 4 h à température ambiante. On procède ensuite comme ci-dessus.

(3) *Réaction avec le gem-aminoéther 3*. A l'organométallique préparé à partir de 0.06 mol de dérivé halogéné et refroidi à 0° C, on ajoute goutte à goutte une solution de 0.03 mol (5.7 g) de gem-aminoéther 3 brut.

On laisse ensuite revenir à température ambiante, puis on maintient pendant 15 h à cette température. Après traitements usuels, l'amine est chlorhydratée, puis libérée de son chlorhydrate par action d'une solution de soude à 20%. L'amine ainsi obtenue est pure à 95% environ; elle peut être ensuite purifiée par évaporation-piégeage sous pression réduite de 0.1 Torr.

Amines tertiaires obtenues à partir de 1 et 2

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$. Eb. $50^\circ\text{C}/12$ Torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4493$; IR (cm^{-1}): 3080m, 1640m, 990F, 905F ($\text{CH}=\text{CH}_2$). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 1.75–2.90 (m, 5H, CH_2 , CH); 2.15 (s, 6H, CH_3N); 4.72–6.18 (m, 6H, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2)_2$. Eb. $67^\circ\text{C}/13$ Torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4578$; IR (cm^{-1}): 3080m, 1640m, 995F, 905F ($\text{CH}=\text{CH}_2$). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.96 et 1.00 (2d, 6H, CH_3); 2.02–2.85 (m, 3H, CH); 2.35 (s, 6H, CH_3N); 4.78–6.20 (m, 6H, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2$. Eb. $66^\circ\text{C}/12$ Torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4564$; IR (cm^{-1}): 3075F, 1645F, 880F ($\text{C}=\text{CH}_2$). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 1.68 (s, 6H, CH_3); 1.80–2.50 (m, 5H, CH_2CH); 2.18 (s, 6H, CH_3N); 4.60 (s, 4H, $\text{CH}_2=\text{C}$).

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}=\text{CH}_2)_2$. Eb. $88\text{--}89^\circ\text{C}/0.1$ Torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4631$; IR (cm^{-1}): 3080m, 1640m, 995F, 910F ($\text{CH}=\text{CH}_2$). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.88 (t, 6H, CH_3); 1.00–1.65 (m, 12H, CH_2); 1.95–2.62 (m, 3H, CH); 2.35 (s, 6H, CH_3N); 4.58–6.02 (m, 6H, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{CH}=\text{CHCH}_3)_2$ (*E* + *Z*). Eb. $48\text{--}49^\circ\text{C}/12$ Torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4525$; Litt. [26]: $52^\circ\text{C}/18$ Torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4527$; IR (cm^{-1}): 3020m, 1655f ($\text{CH}=\text{CH}$); 965m ($\text{CH}=\text{CH}-E$); 700f ($\text{CH}=\text{CH}-Z$). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 1.55 et 1.62 (2d, 6H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 2.05 et 2.08 (2s, 6H, CH_3N); 3.10–3.70 (m, 1H, CH); 5.10–5.70 (m, 4H, $\text{CH}=\text{CH}$).

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2$. Eb. $37\text{--}38^\circ\text{C}/13$ Torr (pureté $\leq 90\%$); produit purifié par CPG préparative sur colonne à remplissage SE 30, l 3 m). IR (cm^{-1}): 3080m, 1640F, 895F ($\text{C}=\text{CH}_2$). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 1.60 (d, 6H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$); 2.05 (s, 6H, CH_3N); 2.62 (s, 1H, CH); 4.65–4.95 (m, 4H, $\text{CH}_2=\text{C}$).

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$ (*E* + *Z*). Eb. $118\text{--}120^\circ\text{C}/0.5$ Torr; IR (cm^{-1}): 3020f, 1645tf ($\text{CH}=\text{CH}$); 980f ($\text{CH}=\text{CH}-E$); 700tf ($\text{CH}=\text{CH}-Z$). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.98 (t, 12H, CH_3CH_2); 2.10 (s, 6H, CH_3N); 2.42 (q, 8H, CH_2CH_3); 2.90–3.30 (m, 5H, $\text{CHC}=\text{}$, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$); 5.30–5.70 (m, 4H, $\text{CH}=\text{CH}$).

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{C}\equiv\text{C}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_2$. Eb. $97^\circ\text{C}/0.1$ Torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4686$; IR (cm^{-1}): 2280, 2250 et 2230tf ($\text{C}\equiv\text{C}$). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.90 (t, 6H, CH_3); 1.05–1.70 (m, 8H, CH_2); 1.85–2.35 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$); 2.15 (s, 6H, CH_3N); 3.50–4.00 (m, 1H, CH).

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3)_2$. Eb. $101^\circ\text{C}/0.1$ Torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4832$; IR (cm^{-1}): 2250tf ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1095F ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 2.20 (s, 6H, CH_3N); 3.25 (s, 6H, CH_3O); 4.02 (s, 4H, CH_2O); 4.10–4.35 (m, 1H, CH).

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$. Eb. $79^\circ\text{C}/0.1$ Torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4592$; IR (cm^{-1}): 2160 et 2180m ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1250F ($\text{C}-\text{Si}$). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.18 (s, 18H, CH_3Si); 2.12 (s, 6H, CH_3N); 4.05 (s, 1H, CH).

Produits obtenus à partir de 3

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. Rdt. après isolement par chlorhydratation 65%; rdt. après évaporation-piégeage sous pression réduite 55%. $n_{\text{D}}^{20} = 1.5352$. IR (cm^{-1}): 3080m, 1640m, 995m, 915F ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 2230tf ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1600m, 1490F, 760F, 690F (C_6H_5). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 2.20 (s, 6H, CH_3N); 2.10–2.55 (m, 2H, CH_2); 3.45 (t, 1H, CH); 4.80–6.20 (m, 3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 7.0–7.45 (m, 5H, C_6H_5).

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$. Rdt. après isolement par chlorhydratation 57%; rdt. après évaporation-piégeage sous pression réduite 50%. $n_{\text{D}}^{20} = 1.5348$. IR (cm^{-1}): 3080m, 1640m, 990m, 910F ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1600f, 1500m, 775F, 690F (C_6H_5). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 1.05 et 1.15 (2d, 3H, CH_3); 2.20 (s, 6H, CH_3N);

2.10–2.55 (m, 1H, CH–C=); 3.0 et 3.15 (2d, 1H, CH); 4.70–6.15 (m, 3H, CH=CH₂); 6.95–7.45 (m, 5H, C₆H₅).

(CH₃)₂NCH(C≡CC₆H₅)CH₂C≡CH. Rdt. après isolement par chlorhydratation 82%; rdt. après évaporation-piégeage sous pression réduite 62%. $n_D^{20} = 1.5535$. IR (cm⁻¹): 3300F, 2120tf, 630F (C≡CH); 1600f, 1490m, 755F, 690F (C₆H₅). RMN (CCl₄, δ (ppm)): 1.90 (t, 1H, HC≡C); 2.22 (s, 6H, CH₃N); 2.45 et 2.50 (2d, 2H, CH₂C≡); 3.65 (t, 1H, CH); 7.0–7.50 (m, 5H, C₆H₅).

(CH₃)₂NCH(C≡CC₆H₅)CH=CHCH₃ (E + Z). Rdt. après isolement par chlorhydratation 87%; rdt. après évaporation-piégeage sous pression réduite 57%. IR (cm⁻¹): 3025m, 1650f, 940m (CH=CH-E), 700f (CH=CH-Z); 1600f, 1490m, 750F, 690F (C₆H₅). RMN (CCl₄, δ (ppm)): 1.72 (d, 3H, CH₃C=); 2.20 (s, 6H, CH₃N); 4.10 (d, 1H, CH); 5.15–5.85 (m, 2H, CH=CH); 6.95–7.45 (m, 5H, C₆H₅).

(CH₃)₂NCH(C≡CC₆H₅)C≡CCH₂OCH₃. Rdt. après isolement par chlorhydratation 63% (polymérisation lors de l'évaporation-piégeage). IR (cm⁻¹): 2220 et 2240tf (C≡C); 1100F (C–O–C); 1600f, 1490m, 760F, 690F (C₆H₅). RMN (CCl₄, δ (ppm)): 2.30 (s, 6H, CH₃N); 3.30 (s, 3H, CH₃O), 4.05 (d, 2H, CH₂O); 4.43 (t, 1H, CH); 7.05–7.50 (m, 5H, C₆H₅).

Bibliographie

- 1 G. Courtois, M. Harama et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 198 (1980) 1.
- 2 G. Courtois, M. Harama et Ph. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 1.
- 3 G. Courtois, M. Harama et Ph. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 275.
- 4 G. Courtois et Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1982) II-395.
- 5 G. Courtois et Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1983) II-21.
- 6 G. Courtois et Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1983) II-148.
- 7 H. Bredereck, F. Effenberger et G. Simchen, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 1350.
- 8 D. Olschwang, Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques, Marseille, 1974.
- 9 H. Bredereck, G. Simchen, S. Rebsdat, W. Kantlehner, P. Horn, R. Wahl, H. Hoffmann et P. Grieshaber, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 41.
- 10 G. Martin et M.L. Martin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 1637.
- 11 G. Eisele et G. Simchen, *Synthesis*, (1978) 757.
- 12 S. Tanimoto, H. Ikehira, T. Oida et T. Kokubo, *Synthesis*, (1983) 787.
- 13 H. Bredereck, G. Simchen et P. Horn, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 210.
- 14 R.F. Abdulla et R.S. Brinkmeyer, *Tetrahedron*, 35 (1979) 1675 et réf. incluses.
- 15 *Organicum, Practical Handbook of Organic Chemistry, English Translation by B.J. Hazzard, Pergamon Press Ltd, Oxford, 1973, p. 674.*
- 16 M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, 1 (1956) 161.
- 17 F. Barbot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1984) II-83.
- 18 W.G. Young, J.F. Lane, A. Loshokoff et S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 2441.
- 19 Ch. Prévost, Ph. Miginiac et L. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 2485.
- 20 L. Miginiac, Ph. Miginiac et Ch. Prévost, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 3560.
- 21 J.J. Eisch et A.M. Jacobs, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2145.
- 22 Ph. Miginiac et C. Bouchoule, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 4156.
- 23 H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1957) 728.
- 24 P. Caubere, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 155.
- 25 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971, p. 26.
- 26 J. Ficini et H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 1294.
- 27 K. Bowden, E.A. Braude, E.R.H. Jones et B.C.L. Weedon, *J. Chem. Soc.*, (1946) 45.
- 28 C. Sahlberg, S.B. Ross, I. Fagervall, A.L. Ask et A. Claesson, *J. Med. Chem.*, 26 (1983) 1036 et réf. incluses.
- 29 T.M. Bargar, R.J. Broersma, L.C. Creemer, J.R. McCarthy, J.M. Hornsperger, M.G. Palfreyman, J. Wagner et M.J. Jung, *J. Med. Chem.*, 29 (1986) 315 et réf. incluses.