

Synthèse de *N*-alkyl tétrahydro-2,3,6,7 azépines et de *N*-alkyl hexahydro-1,2,3,4,7,8 azocines à partir d' ω -monoalkylaminoallyltriméthylsilanes par processus d'aminométhylation-désilylation intramoléculaire

B. Guyot, J. Pornet et L. Miginiac

Laboratoire de Synthèse Organique associé au CNRS (UA 574), Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)

(Reçu le 9 octobre 1989)

Abstract

In acidic medium, the ω -monoalkylaminoallyltrimethylsilanes $\text{RNH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ ($n = 2, 3$) regioselectively react with formaldehyde, by an intramolecular process, to give alkenyl nitrogen-containing heterocycles, such as *N*-alkyl-2,3,6,7-tetrahydroazepines and *N*-alkyl-1,2,3,4,7,8-hexahydroazocines.

Résumé

En milieu acide, les ω -monoalkylaminoallyltriméthylsilanes $\text{RNH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ ($n = 2, 3$) réagissent facilement avec le formaldéhyde, par processus d'aminométhylation-désilylation intramoléculaire, pour conduire à des *N*-alkyl tétrahydro-2,3,6,7 azépines et à des *N*-alkyl hexahydro-1,2,3,4,7,8 azocines.

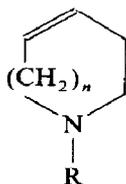
Introduction

Les allyltriméthylsilanes réagissent de manière régiospécifique avec les réactifs électrophiles, en présence d'un catalyseur, et sont de ce fait des intermédiaires de synthèse très utiles [1–4]:



Ces réactifs peuvent également donner lieu à des réactions intramoléculaires, conduisant ainsi à des systèmes cycliques insaturés [5–7]: en particulier, ils peuvent réagir avec des sels d'iminium [8] ou des sels de *N*-acyliminium [9] formés in situ, permettant de préparer des amines cycliques à groupements insaturés exocycliques.

Compte tenu du fait que certains types d'amines éthyléniques présentent un grand intérêt biologique, notamment dans le domaine de l'inhibition irréversible d'enzymes [10,11], il nous a paru intéressant d'essayer de mettre au point, à partir de silanes allyliques fonctionnels, une voie d'accès commode à des amines du type:

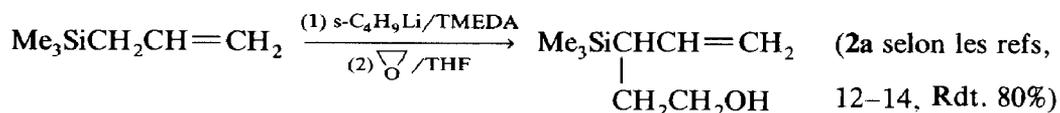


Dans ce travail, nous décrivons la préparation d' ω -monoalkylaminoallyltriméthylsilanes (**1**): $\text{Me}_3\text{SiCH}[(\text{CH}_2)_n\text{NHR}]\text{CH}=\text{CH}_2$ (**1**, $n = 2, 3$) et montrons qu'en milieu acide, ces silanes réagissent facilement avec le formaldéhyde, par processus d'aminométhylation-désilylation intramoléculaire, pour conduire de manière régiospécifique à des tétrahydro-2,3,6,7 azépines et hexahydro-1,2,3,4,7,8 azocines.

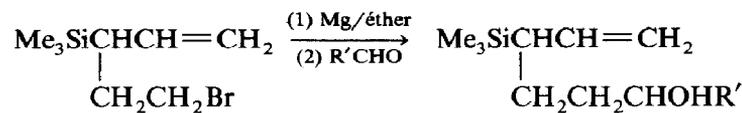
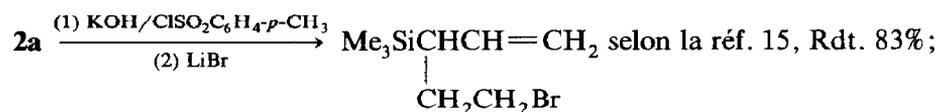
Préparation des ω -monoalkylaminoallyltriméthylsilanes **1**

Les silanes ω -aminés **1** sont obtenus par l'intermédiaire des ω -hydroxyallyltriméthylsilanes (**2**): $\text{Me}_3\text{SiCH}[(\text{CH}_2)_n\text{OH}]\text{CH}=\text{CH}_2$ (**2**, $n = 2, 3$).

(1) Préparation des ω -hydroxyallyltriméthylsilanes (**2**)



cette réaction est sélective puisque, en accord avec la réf. 14, nous obtenons moins de 5% d'alcool à structure linéaire.

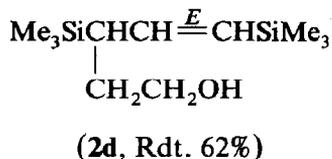


(**2b**, R' = H, Rdt. 56%;

2c, R' = CH₃, Rdt. 55%)

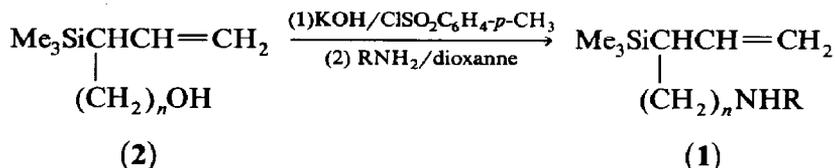
Enfin, en remplaçant dans la première équation l'allyltriméthylsilane par le bis-silane

$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}^E=\text{CHSiMe}_3$ (préparé selon la réf. 16, Rdt. 75%) nous avons obtenu le dérivé **2d**:

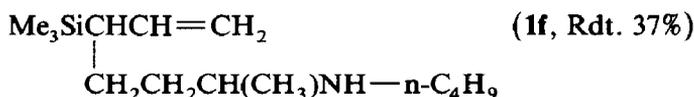
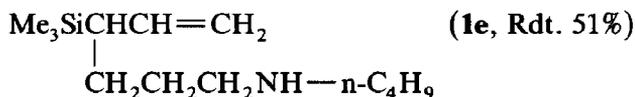
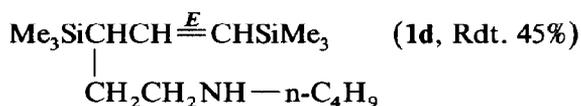
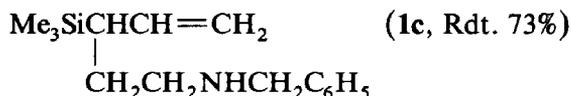
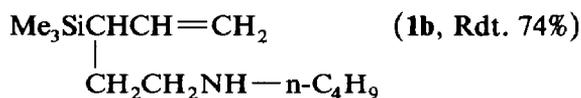
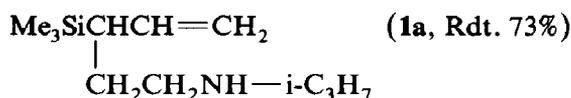


(2) Préparation des silanes ω -aminés **1** à partir des dérivés **2**

La transformation des dérivés **2** en silanes ω -aminés **1** est réalisée selon la réf. 17.



Nous avons ainsi préparé:



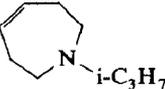
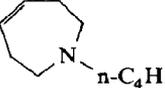
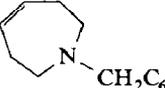
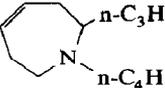
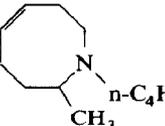
Réaction des silanes ω -aminés **1 avec les aldéhydes**

La réaction entre ces silanes et le formaldéhyde a été réalisée, soit en opérant avec l'acide trifluoroacétique selon les refs. 8, 18, soit en utilisant l'acide camphor-10 sulfonique selon la réf. 19.

Dans tous les cas étudiés, il se forme un hétérocycle azoté insaturé à sept ou huit chaînons (Tableau 1), vraisemblablement par l'intermédiaire d'un ion iminium généré in situ:

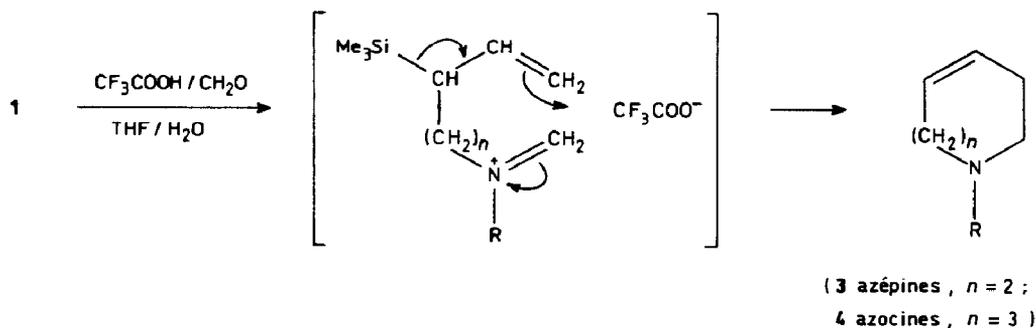
Tableau 1

Synthèse d'azépines **3** et d'azocines **4**

Silane 1	Aldéhyde	Condi- tions ^a	Hétérocycle obtenu	Rdt. (%)	Protodésilyla- tion ^b (Rdt. (%))
1a	CH ₂ O/H ₂ O	(a)		60	–
	(CH ₂ O) _n	(b)		62	–
	(CH ₂ O) _n	(c)		60	–
			(3a)		
1b	CH ₂ O/H ₂ O	(a)		96	–
	(CH ₂ O) _n	(b)		74	–
	(CH ₂ O) _n	(c)		90	–
			(3b)		
1c	CH ₂ O/H ₂ O	(a)		77	–
	(CH ₂ O) _n	(b)		83	–
			(3c)		
1d	CH ₂ O/H ₂ O	(a)		0	6a (88)
	(CH ₂ O) _n	(b)		40	6a (50)
			(3d)		
1b	n-C ₃ H ₇ CHO	(a)		0	5a (59)
		(d)		18 ^c	–
			(3e)		
1e	CH ₂ O/H ₂ O	(a)		89	–
			(4a)		
1f	CH ₂ O/H ₂ O	(a)		67	5b (10)
			(4b)		

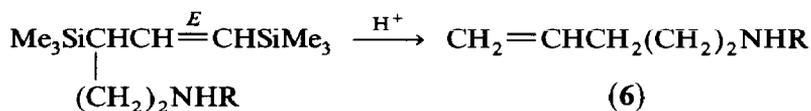
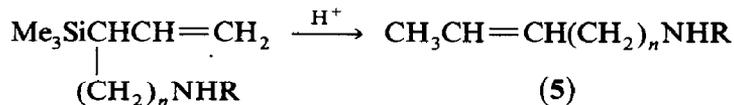
^a (a) 4 mmol silane/4 mmol acide trifluoroacétique/4,8 mmol aldéhyde, 9 ml H₂O et 3 ml THF, puis réaction 168 h à 60 °C. (b) 5 mmol silane/4,6 mmol acide camphor-10 sulfonique/50 mmol aldéhyde, 30 ml d'acétonitrile, puis réaction 2 h à 80 °C. (c) 4 mmol silane/4 mmol acide trifluoroacétique/40 mmol de polyoxyméthylène, 30 ml d'acétonitrile, puis réaction 2 h à 80 °C. (d) identique à (b), sauf 4 h à 80 °C.

^b Réaction de protodésilylation simple dans les cas de **1b** et **1f**, et double dans le cas de **1d** (voir les structures en partie expérimentale). ^c Récupération de 60 à 70% du silane de départ.



L'examen des résultats du Tableau 1 permet de faire les remarques suivantes:

- (1) la réaction entre le formaldéhyde en solution aqueuse et les silanes **1a**, **1b**, **1c**, **1e** et **1f** a lieu quel que soit R (alkyle linéaire, alkyle ramifié ou benzyle), en présence d'acide trifluoroacétique. Les réactions impliquant l'emploi du polyoxyméthylène en présence d'acide camphor-10 sulfonique ou d'acide trifluoroacétique au sein de l'acétonitrile paraissent cependant les plus intéressantes (temps de réaction de 2 h seulement);
- (2) nous avons pu obtenir, en opérant en présence d'acide camphor-10 sulfonique, les azépines **3** attendues, lors de l'action de **1d** sur le formaldéhyde (Rdt. 40%) et dans le cas de la réaction entre **1b** et le n-butanal (Rdt. 18%);
- (3) enfin, malgré l'acidité du milieu réactionnel, la réaction concurrente de protodésilylation ne se manifeste que dans quelques cas:



Nous l'avons observé lorsque la cyclisation est rendue difficile par la présence d'un substituant supplémentaire sur le silane (**1d**, **1f**) ou lorsqu'on utilise un aldéhyde moins réactif que le formaldéhyde; en outre, elle intervient surtout lors de l'emploi de l'acide trifluoroacétique, en milieu $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$, qui nécessite un long temps de contact des réactifs.

Conclusion

Ces résultats, qui viennent compléter ceux observés lors de réactions intramoléculaires entre des silanes allyliques ou propargyliques et des sels d'iminium [8, 18] ou des sels de *N*-acyliminium [9, 20, 21] montrent que le processus d'aminométhylation-désilylation intramoléculaire de silanes allyliques ω -aminés de type **1** est une voie très intéressante pour la synthèse de nouvelles amines insaturées cycliques.

Partie expérimentale

Introduction

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil Intersmat IGC 12M (détecteur à conductibilité thermique) équipé d'une colonne analytique de 2 m (diamètre 0.63 cm) à remplissage 20% SE 30 ou avec un appareil 90 P 3 Aerograph (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes préparatives de 3 et 6 m (diamètre 0.95 cm) à remplissage 30% SE 30.

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 et tf très faible.

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

L'appareillage classiquement utilisé pour la préparation des matières premières 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.

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

Préparation des silanes allyliques ω -fonctionnels

Ils ont été préparés selon les schémas réactionnels indiqués dans la partie théorique, en utilisant les modes opératoires classiques décrits dans la littérature [12–17]. Les caractéristiques physiques et spectroscopiques des ω -monoalkylaminoallyltriméthylsilanes **1** et des ω -hydroxyallyltriméthylsilanes **2** intermédiaires sont explicitées ci-dessous.

ω -Monoalkylaminoallyltriméthylsilanes (**1**)

$\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH-i-C}_3\text{H}_7$ (**1a**). Eb. $42^\circ\text{C}/0.05$ Torr; n_{D}^{20} 1.4468; Rdt. 73%. IR (cm^{-1}): 3330tf (NH); 3085m, 3060f, 1630F, 1000m, 895F ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1415f (C–N); 1250F, 840F, 750m (SiMe_3). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): -0.02 (s, 9H, SiMe_3); 0.95 (d, J 6.5 Hz, 6H, CH_3); 1.05–1.25 (m, 1H, NH); 1.30–1.75 (m, 3H, CH, CH_2); 2.25–2.85 (m, 3H, CHN, CH_2N); 4.55–5.05 (m, 2H, $\text{CH}_2=$); 5.20–6.00 (m, 1H, CH=).

$\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH-n-C}_4\text{H}_9$ (**1b**). Eb. $74^\circ\text{C}/0.1$ Torr; n_{D}^{20} = 1.4514; Rdt. 74%. IR (cm^{-1}): 3320tf (NH); 3085m, 3060f, 1630F, 1000m, 895F ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1415f (C–N); 1250F, 840F, 750m (SiMe_3). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): -0.02 (s, 9H, SiMe_3); 0.70–1.10 (m, 4H, NH, CH_3); 1.15–1.80 (m, 7H, CH, CH_2); 2.25–2.70 (m, 4H, CH_2N); 4.50–5.00 (m, 2H, $\text{CH}_2=$); 5.20–5.95 (m, 1H, CH=).

$\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (**1c**). Produit isolé par évaporation-piégeage; n_{D}^{20} = 1.5062; Rdt. 73%. IR (cm^{-1}): 3340tf (NH); 3085m, 1630F, 1000m, 895F ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 3040m, 1605f, 1495m, 700F (C_6H_5); 1415f (C–N); 1250F, 840F, 745m (SiMe_3). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): $+0.02$ (s, 9H, SiMe_3); 1.30 (s élargi, 1H, NH); 1.45–1.75 (m, 3H, CH, CH_2); 2.40–2.75 (m, 2H, CH_2N); 3.65 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 4.55–5.00 (m, 2H, $\text{CH}_2=$); 5.15–5.95 (m, 1H, CH=); 7.10 (s, 5H, C_6H_5).

$\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH}=\overset{E}{\text{CH-SiMe}_3})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH-n-C}_4\text{H}_9$ (**1d**). Eb. $100^\circ\text{C}/0.1$ Torr; Rdt. 45%. IR (cm^{-1}): 3330tf (NH); 1605F, 995F (CH=CH E); 1405f (C-N); 1250F, 840F, 750m (SiMe₃). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): -0.03 (s, 9H, SiMe₃); $+0.03$ (s, 9H, Me₃Si-C=) [22]; 0.70–1.10 (m, 4H, NH, CH₃); 1.15–1.85 (m, 7H, CH, CH₂); 2.30–2.80 (m, 4H, CH₂N); 5.35 (d, J_{AB} 18 Hz, 1H, =CHSiMe₃); 5.80 (dd, J_{AB} 18 Hz, J 7 Hz, 1H, CH=).

$\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH-n-C}_4\text{H}_9$ (**1e**). Eb. $70^\circ\text{C}/0.05$ Torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4545$; Rdt. 51%. IR (cm^{-1}): 3330tf (NH); 3085m, 3060f, 1630F, 1000m, 895F (CH=CH₂); 1415m (C-N); 1250F, 840F, 750m (SiMe₃). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): -0.03 (s, 9H, SiMe₃); 0.50 (s, 1H, NH); 0.80–1.10 (m, 3H, CH₃); 1.15–1.80 (m, 9H, CH, CH₂); 2.30–2.75 (m, 4H, CH₂N); 4.55–5.10 (m, 2H, CH₂=); 5.20–6.05 (m, 1H, CH=).

$\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH-n-C}_4\text{H}_9$ (**1f**). Eb. $80^\circ\text{C}/0.07$ Torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.3984$; Rdt. 37%. IR (cm^{-1}): 3330tf (NH); 3080m, 3050f, 1630F, 1000m, 895F (CH=CH₂); 1415f (C-N); 1250F, 840F, 750m (SiMe₃). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): -0.02 (s, 9H, SiMe₃); 0.45 (s, 1H, NH); 0.90 (t, 3H, CH₃); 0.95 (d, J 6.5 Hz, 3H, CH₃CH); 1.10–1.65 (m, 9H, CH, CH₂); 2.20–2.70 (m, 3H, CHN, CH₂N); 4.50–5.05 (m, 2H, CH₂=); 5.25–6.05 (m, 1H, CH=).

ω -Hydroxyallyltriméthylsilanes (2)

$\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (**2a**). Eb. $60^\circ\text{C}/0.1$ Torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4550$; Rdt. 80%. IR (cm^{-1}): 3320F (OH); 3080m, 3055f, 1625m, 995F, 890F (CH=CH₂); 1250F, 835F, 750m (SiMe₃); 1040F (C-O). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.00 (s, 9H, SiMe₃); 1.40–1.90 (m, 3H, CH, CH₂); 3.20–3.70 (m, 2H, OCH₂); 3.85 (s, 1H, OH); 4.55–5.10 (m, 2H, CH₂=); 5.20–5.90 (m, 1H, CH=).

$\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (**2b**). Eb. $71^\circ\text{C}/0.1$ Torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4547$; Rdt. 56%. IR (cm^{-1}): 3330F (OH); 3080m, 3055f, 1630m, 1000m, 895F (CH=CH₂); 1250F, 835F, 750m (SiMe₃); 1060F (C-O). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.00 (s, 9H, SiMe₃); 1.25–1.90 (m, 5H, CH, CH₂); 3.35–3.75 (m, 3H, CH₂OH); 4.55–5.15 (m, 2H, CH₂=); 5.20–6.05 (m, 1H, CH=).

$\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$ (**2c**). Eb. $70^\circ\text{C}/0.1$ Torr; Rdt. 55%. IR (cm^{-1}): 3350F (OH); 3080m, 3055f, 1630m, 1000m, 890F (CH=CH₂); 1250F, 835F, 750m (SiMe₃); 1125F (C-O). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): 0.00 (s, 9H, SiMe₃); 1.10 (d, J 6 Hz, 3H, CH₃); 1.25–1.85 (m, 5H, CH, CH₂); 2.95 (s, 1H, OH); 3.40–3.95 (m, 1H, OCH); 4.50–5.05 (m, 2H, CH₂=); 5.10–6.05 (m, 1H, CH=).

$\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH}=\overset{E}{\text{CH-SiMe}_3})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (**2d**). Eb. $86^\circ\text{C}/0.1$ Torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.4570$; Rdt. 62%. IR (cm^{-1}): 3340F (OH); 1605F, 995F (CH=CH-(E)); 1250F, 835F, 755m (SiMe₃) 1050F (C-O). RMN (CCl_4 , δ (ppm)): -0.03 (s, 9H, SiMe₃); $+0.03$ (s, 9H, Me₃Si-C=) [22]; 1.40–1.90 (m, 3H, CH, CH₂); 3.00 (s, 1H, OH); 3.20–3.70 (m, 2H, OCH₂); 5.40 (d, J_{AB} 18 Hz, 1H, =CHSiMe₃); 5.85 (dd, J_{AB} 18 Hz, J 7 Hz, 1H, CH=).

Action des ω -monoalkylaminoallyltriméthylsilanes (1) sur les sels d'iminium formés in situ: obtention d'azépines (3) et d'azocines (4)

Appareillage: toutes les réactions sont effectuées sous atmosphère d'azote. On utilise un ballon de 100 ml à trois tubulures, préalablement séché à la flamme sous courant d'azote, équipé d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre et d'une arrivée d'azote. Le solvant et les réactifs liquides sont introduits dans le ballon à l'aide

d'une seringue à travers un septum. Les basses températures nécessaires sont obtenues en maintenant le ballon dans les vapeurs d'un bain d'azote liquide.

Solvants

Tétrahydrofuranne: le produit commercial est préalablement traité par de la potasse en pastilles, puis distillé sur benzophénone/sodium sous courant d'azote sec.

Acétonitrile: le produit commercial est distillé sur P_2O_5 sous atmosphère d'azote.

Acides: l'acide trifluoroacétique et l'acide camphor-10 sulfonique, produits commerciaux, sont utilisés tels quels.

Amines: produits commerciaux qui sont séchés sur KOH et distillés sous atmosphère d'azote.

Modes opératoires:

(1) *conditions (a).* A 4 mmol de silane ω -aminé (**1**), on ajoute à $-10^\circ C$ 4 mmol (0.3 ml) d'acide trifluoroacétique et on dissout le sel formé par addition de 9 ml d'eau et de 3 ml de THF. On laisse le milieu réactionnel revenir à température ambiante et on ajoute alors 4.8 mmol (0.48 g) d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 30%. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu sous agitation pendant 168 h à $60^\circ C$. Après retour à température ambiante, il est traité par 50 ml de HCl 1 M, puis extrait par 3×20 ml d'éther. La phase étherée est lavée par 2×20 ml d'eau. Les différentes phases aqueuses sont regroupées et traitées à froid par 80 ml de soude 1 M, puis extraites par 3×50 ml d'éther. La nouvelle phase étherée est séchée sur $MgSO_4$. Après élimination du solvant, l'hétérocycle azoté est isolé par évaporation-piégeage sous pression réduite.

(2) *conditions (b).* A 5 mmol de silane ω -aminé (**1**), on ajoute à température ambiante 4.6 mmol (1.15 g) d'acide camphor-10 sulfonique et on solubilise par 30 ml d'acétonitrile. On ajoute alors 50 mmol (1.5 g) de polyoxyméthylène ou 50 mmol (3.6 g) de n-butanal. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 2 h à $80^\circ C$. Après refroidissement et élimination de l'excès de polyoxyméthylène par filtration sur büchner, le milieu réactionnel est traité comme dans (a).

(3) *conditions (c).* A 4 mmol de silane ω -aminé (**1**), on ajoute à $-10^\circ C$ 4 mmol (0.3 ml) d'acide trifluoroacétique et on dissout le sel formé par addition de 30 ml d'acétonitrile. On laisse revenir à température ambiante et on ajoute alors 40 mmol (1.2 g) de polyoxyméthylène. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu sous agitation pendant 2 h à $80^\circ C$. Après refroidissement et élimination de l'excès de polyoxyméthylène par filtration sur büchner, le milieu réactionnel est traité comme dans (a).

(4) *conditions (d).* Elles sont identiques aux conditions (b), sauf maintien du milieu réactionnel sous agitation pendant 4 h à $80^\circ C$.

Hétérocycles azotés 3 et 4

Ce sont tous des produits nouveaux; leurs caractéristiques physiques et spectroscopiques figurent dans le Tableau 2.

Produits de protodésilylation (5)

$CH_3CH=CHCH_2CH_2NH-n-C_4H_9$ (**5a**). Rdt. 59%. IR (cm^{-1}): 3305f (NH); 3020F, 1655m (CH=CH); 965F (CH=CH-(E)); 700m (CH=CH-(Z)); 1405f (C-N). RMN

Tableau 2

Caractéristiques physiques et spectroscopiques des azépines 3 et des azocines 4

Hétéro-cycle	n_D^{20}	IR (cm ⁻¹)	RMN (CCl ₄ , δ (ppm))
3a	1.4665	3020F, 1655m, 720F (CH=CH-(Z)); 1410f (C-N)	0.95 (d, <i>J</i> 6.5 Hz, 6H, CH ₃); 1.95–2.35 (m, 4H, CH ₂ C=); 2.35–2.60 (m, 4H, CH ₂ N); 2.85 (h, 1H, CH); 5.55–5.80 (m, 2H, CH=)
3b	1.4655	3020F, 1660m, 710F (CH=CH-(Z)); 1410f (C-N)	0.90 (t, 3H, CH ₃); 1.05–1.70 (m, 4H, CH ₂); 1.95–2.30 (m, 4H, CH ₂ C=); 2.30–2.70 (m, 6H, CH ₂ N); 5.50–5.75 (m, 2H, CH=)
3c	1.5395	3090f, 3070m, 1600f, 1490m, 750F, 695F (C ₆ H ₅); 3020F, 1660m, 720F (CH=CH-(Z))	1.95–2.35 (m, 4H, CH ₂ C=); 2.35–2.65 (m, 4H, CH ₂ N); 3.50 (s, 2H, CH ₂ C ₆ H ₅); 5.50–5.75 (m, 2H, CH=)
3d	–	3020m, 1655m, 725F (CH=CH-(Z)) 1410f (C-N); 1250F, 840F, 755m (SiMe ₃), 3020F, 1655m, 695F (CH=CH-(Z)); 1410f (C-N)	7.10 (s, 5H, C ₆ H ₅). Spectre de masse ^a 0.02 (s, 9H, SiMe ₃); 0.90 (t, 3H, CH ₃); 1.15–1.80 (m, 5H, CH, CH ₂); 2.00–3.10 (m, 8H, CH ₂ N, CH ₂ C=); 5.45–6.05 (m, 2H, CH=)
3e	–	3020F, 1655m, 695F (CH=CH-(Z)); 1410f (C-N)	0.65–1.10 (m, 6H, CH ₃); 1.10–1.65 (m, 8H, CH ₂); 2.00–2.30 (m, 4H, CH ₂ C=); 2.30–3.25 (m, 5H, CHN, CH ₂ N); 5.40–5.65 (m, 2H, CH=)
4a	1.4730	3020F, 1650f, 715F (CH=CH-(Z)); 1410f (C-N)	0.90 (t, 3H, CH ₃); 1.10–1.70 (m, 6H, CH ₂); 1.95–2.35 (m, 4H, CH ₂ C=); 2.35–2.80 (m, 6H, CH ₂ N); 5.30–5.90 (m, 2H, CH=). Spectre de masse ^b
4b	1.4748	3015F, 1650f, 730F (CH=CH-(Z)); 1410f (C-N)	0.90 (t, 3H, CH ₃); 0.95 (d, <i>J</i> 6.5 Hz, 3H, CH ₃ CH); 1.10–1.55 (m, 6H, CH ₂); 1.55–2.15 (m, 4H, CH ₂ C=); 2.15–3.30 (m, 5H, CHN, CH ₂ N); 5.30–5.95 (m, 2H, CH=)

^a Spectre de masse: *M* théorique 187.13609; *M* trouvée 187.1370; *m/e* (%): 187 (*M*⁺, 34); 159 (6); 132 (17); 110 (9); 96 (10); 91 (65); 65 (14); 42 (100) inter alia.

^b Spectre de masse: *M* théorique 167.16739; *M* trouvée 167.1667; *m/e* (%): 167 (*M*⁺, 2); 124 (100); 111 (7); 96 (5); 81 (9); 70 (18); 55 (8); 42 (24); 28 (55) inter alia.

(CCl₄, δ (ppm)): 0.70–1.10 (m, 4H, CH₃, NH); 1.10–1.45 (m, 4H, CH₂); 1.45–1.75 (m, 3H, CH₃C=); 1.85–2.30 (m, 2H, CH₂C=); 2.35–2.75 (m, 4H, CH₂N); 5.00–5.80 (m, 2H, CH=).

CH₃CH=CHCH₂CH₂CH(CH₃)NH-n-C₄H₉ (**5b**). Rdt. 10%. IR (cm⁻¹): 3300f (NH); 3020m, 1645f (CH=CH); 965m (CH=CH-(*E*)); 700f (CH=CH-(*Z*)); 1405f (C-N). RMN (CCl₄, δ (ppm)): 0.55 (s, 1H, NH); 0.90 (t, 3H, CH₃); 0.95 (d, *J* 6.5 Hz, 3H, CH₃CH); 1.10–1.70 (m, 9H, CH₃C=, CH₂); 1.80–2.30 (m, 2H, CH₂C=); 2.30–2.70 (m, 3H, CHN, CH₂N); 4.90–5.80 (m, 2H, CH=).

Produit de double protodésilylation (**6**)

CH₂=CHCH₂CH₂CH₂NH-n-C₄H₉ (**6a**). n_D^{20} = 1.4505; Rdt. 88%. IR (cm⁻¹): 3300f (NH); 3085m, 1640m, 995F, 910F (CH=CH₂); 1425f (C-N). RMN (CCl₄, δ (ppm)): 0.85 (t, 3H, CH₃); 1.10–1.65 (m, 5H, NH, CH₂); 1.65–3.00 (m, 8H, CH₂N, CH₂CH₂C=); 4.60–5.05 (m, 2H, CH₂=); 5.25–6.00 (m, 1H, CH=).

Bibliographie

- 1 E.W. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London, 1981, p. 97 et réf. incluses.
- 2 W.P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin, 1983, p. 173 et réf. incluses.
- 3 T.H. Chan et I. Fleming, *Synthesis*, 1979, p. 761 et réf. incluses.
- 4 J. Dunoguès, *Bull. Soc. Chim. France*, (1987) 659 et réf. incluses.
- 5 I. Fleming, A. Pearce et R.L. Snowden, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1976) 182.
- 6 D. Schinzer, *Synthesis*, (1988) 263 et réf. incluses.
- 7 B. Guyot, J. Pernet et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 373 (1989) 279.
- 8 P.A. Grieco et W.F. Fobare, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 5067.
- 9 H. Hiemstra, H.P. Fortgens et W.N. Speckamp, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 3155; W.N. Speckamp et H. Hiemstra, *Tetrahedron*, 41 (1985) 4367.
- 10 R.R. Rando et A. Eigner, *Mol. Pharmacol.*, 13 (1977) 1005 et réf. incluses.
- 11 T.M. Bargar, R.J. Broersma, L.C. Creemer, J.R. McCarthy, J.N. Hornsperger, M.G. Palfreyman, J. Wagner et M.J. Jung, *J. Med. Chem.*, 29 (1986) 315 et réf. incluses.
- 12 R. Corriu et J. Massé, *J. Organomet. Chem.*, 57 (1973) C5.
- 13 E. Ehlinger et P. Magnus, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5004.
- 14 E. Schaumann et A. Kirschning, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1988) 4281.
- 15 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971, p. 159.
- 16 R. Corriu, J. Massé et D. Samate, *J. Organomet. Chem.*, 93 (1975) 71 et réf. incluses.
- 17 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971, p. 162.
- 18 D. Damour, J. Pernet et L. Miginiac, *Tetrahedron Lett.*, 28 (1987) 4689.
- 19 L.E. Overman, T.C. Malone et G.P. Meier, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6993 et réf. incluses.
- 20 H. Hiemstra, H.P. Fortgens, S. Stegenga et W.N. Speckamp, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 3151.
- 21 P.M. Esch, H. Hiemstra et W.N. Speckamp, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1988) 367.
- 22 T.H. Chan, W. Mychajlowskij et R. Amouroux, *Tetrahedron Lett.*, 18 (1977) 1605.