

# Synthèse de 3,5-divinylidènepipéridines N-substituées à partir du 1,7-bis(triméthylsilyl)hepta-2,5-diyne et applications

Hélène Gardès-Gariglio, Jacques Pornet \*

Laboratoire de Synthèse et Réactivité des Substances Naturelles, UMR 6514, Université de Poitiers, 40, Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers, France

Reçu le 7 juillet 2000, accepté le 12 septembre 2000

## Abstract

The 1,7-bis(trimethylsilyl)hepta-2,5-diyne reacts with iminium ions generated in situ from primary alkyl- or primary functional amines by a double aminomethylation–desilylation process leading to N-substituted 3,5-divinylidenepiperidines. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

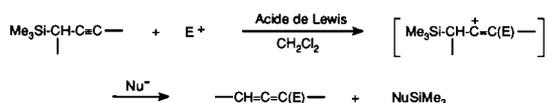
## Résumé

Le 1,7-bis(triméthylsilyl)hepta-2,5-diyne réagit avec les ions iminium générés in situ à partir d'alkylamines primaires ou d'amines primaires fonctionnelles pour conduire à des 3,5-divinylidènepipéridines N-substituées via un double processus d'aminométhylation–désilylation. © 2001 Elsevier Science B.V. Tous droits réservés.

Mots-clé: 1,7-Bis(triméthylsilyl)hepta-2,5-diyne; Primary amines; Aminomethylation–desilylation; N-substituted 3,5-divinylidenepiperidines

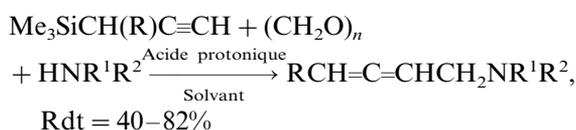
## 1. Introduction

Les propargyltriméthylsilanes sont d'excellents pré-curseurs de dérivés alléniques variés, simples ou fonctionnels [1]:

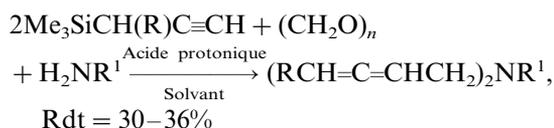


En particulier, l'action d'un propargyltriméthylsilane sur des ions iminium formés in situ permet de préparer [2]:

- des amines tertiaires  $\alpha$ -alléniques à partir des amines secondaires:

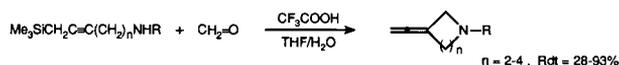


- des amines tertiaires bis-alléniques à partir des amines primaires:



Dans des réactions de ce type en séries allylsilane et vinylsilane, l'acide protonique utilisé est soit l'acide trifluoroacétique selon [3], soit l'acide campho-10-sulfonique selon [4–6].

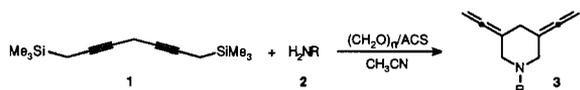
De plus, l'action d'un monoalkylaminopropargyltriméthylsilane sur le formaldéhyde en présence d'acide trifluoroacétique a permis d'obtenir des cycles azotés porteurs d'un groupe vinylidène [7]:



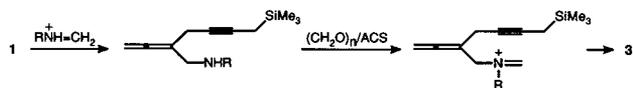
Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier la possibilité d'obtenir à partir du bis-silane bis-

\* Corresponding author. Tel.: 33-5-49453869; fax: 33-5-49453966.

propargylique **1** et d'amines primaires **2**, simples ou fonctionnelles, des pipéridines bis-fonctionnalisées **3**, selon le schéma réactionnel suivant:



La réaction entre le bis-silane **1** et le sel d'iminium issu de l'amine primaire **2** mènerait d'abord à une amine secondaire  $\alpha$ -allénique, dont l'ion iminium, formé in situ, réagirait intramoléculairement avec la seconde fonction propargylsilane pour conduire à la pipéridine **3**:



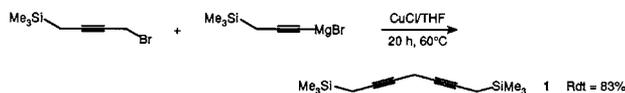
De telles molécules présentent un intérêt marqué en tant qu'hétérocycles de taille moyenne [8–10]: en particulier, les hétérocycles azotés à six chaînons interviennent souvent dans la structure des produits naturels [11–14] et en chimie des médicaments [15]. De plus, en tant qu'amines  $\alpha$ -alléniques, ces produits peuvent être des inhibiteurs de la monoamine oxydase (MAO) [16–18]. Enfin, ces hétérocycles peuvent également être de remarquables intermédiaires de synthèse, compte tenu de la grande réactivité du système allénique et de ses nombreuses applications [19–21].

## 2. Matières premières

### 2.1. Préparation du

#### 1,7-bis(triméthylsilyl)hepta-2,5-diyne (**1**)

Elle a été réalisée selon [22] par couplage entre un bromure propargylique et un magnésien acétylénique, de structures judicieusement choisies:



### 2.2. Amines primaires

Les amines primaires utilisées, soit pures, soit à l'état de chlorhydrates ou de bromhydrates, sont pour la plupart des produits commerciaux; quelques-unes ont été préparées par des méthodes classiques (voir partie expérimentale). Elles appartiennent aux quatre catégories structurales ci-dessous:

- amines aliphatiques primaires **2a–c** (Tableau 1)
- amines primaires  $\alpha$ -fonctionnelles  $YCH_2NH_2$  **2d–f** (Tableau 2)
- amines primaires  $\beta$ -fonctionnelles  $YCH_2CH_2NH_2$  **2g–m** (Tableau 3)
- amines primaires  $\gamma$ -fonctionnelles  $YCH_2CH_2CH_2NH_2$  **2n–u** (Tableau 4)

## 3. Etude de la réactivité du bis-silane **1** vis-à-vis des ions iminium issus d'amines primaires

Les réactions ont été effectuées en formant in situ l'ion iminium à partir du polyoxyméthylène, d'une amine primaire et d'acide campho-10-sulfonique (ACS), au sein de l'acétonitrile (conditions (a)). Dans quelques cas, elles ont été réalisées en utilisant le chlorhydrate ou le bromhydrate de l'amine, sans ACS (conditions (b)), l'acide HX servant d'acide protonique. Nos résultats sont rassemblés dans les Tableaux 1–4.

Dans tous les cas, les réactions conduisent à des divinylidènepipéridines avec des rendements moyens ou bons. Ces pipéridines sont obtenues avec un très bon degré de pureté, en particulier le produit de monoréaction:

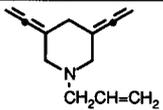
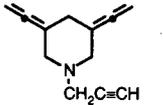
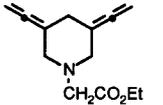
Tableau 1  
Action du bis-silane **1** sur les ions iminium issus d'alkylamines primaires **2**

Amines <b>2</b>	Conditions *	Pipéridines <b>3</b>	Rdt** %
$nC_4H_9NH_2$ <b>2a</b>	a	 $CH_2CH_2CH_2CH_3$	49
$iC_4H_9NH_2$ <b>2b</b>	a	 $CH_2CH(CH_3)_2$	57
$tC_4H_9NH_2$ <b>2c</b>	a	 $C(CH_3)_3$	61

\* Conditions (a), voir partie expérimentale, section 6. \*\* Rendement en produit isolé.

Tableau 2

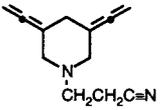
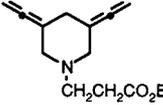
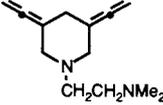
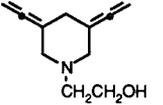
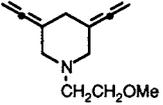
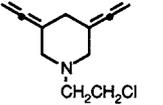
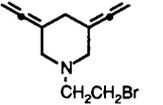
Action du bis-silane **1** sur les ions iminium issus d'amines  $YCH_2NH_2$  **2**

Amines <b>2</b>	Conditions *	Pipéridines <b>3</b>	Rdt**%
$CH_2=CHCH_2NH_2$	<b>2 d</b> a		<b>3 d</b> 51
$HC\equiv CCH_2NH_2$	<b>2 e</b> a		<b>3 e</b> 54
$EtOCOCH_2NH_2, HCl$	<b>2 f</b> b		<b>3 f</b> 42

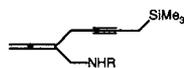
\* Conditions (a) et (b), voir partie expérimentale, section 6. \*\* Rendement en produit isolé.

Tableau 3

Action du bis-silane **1** sur les ions iminium issus d'amines  $YCH_2CH_2NH_2$  **2**

Amines <b>2</b>	Conditions *	Pipéridines <b>3</b>	Rdt**%
$N\equiv CCH_2CH_2NH_2$	<b>2 g</b> a		<b>3 g</b> 68
	a'		78
$EtOCOCH_2CH_2NH_2, HCl$	<b>2 h</b> b		<b>3 h</b> 51
$Me_2NCH_2CH_2NH_2$	<b>2 i</b> c		<b>3 i</b> 58
$HOCH_2CH_2NH_2$	<b>2 j</b> a		<b>3 j</b> 67
$MeOCH_2CH_2NH_2$	<b>2 k</b> a		<b>3 k</b> 54
$ClCH_2CH_2NH_2, HCl$	<b>2 l</b> b		<b>3 l</b> 51
$BrCH_2CH_2NH_2, HBr$	<b>2 m</b> b		<b>3 m</b> 34

\* Conditions (a), (a'), (b), (c), voir partie expérimentale, section 6. \*\* Rendement en produit isolé.



n'apparaît dans aucun cas à côté de celui de bis-réaction.

## 4. Transformations

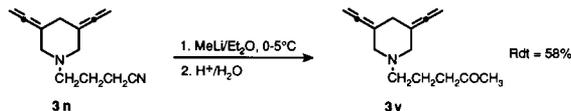
### 4.1. Passage aux pipéridines dialléniques à fonction cétone

L'emploi dans la réaction d'aminométhylation–désilylation des aminocétones  $H_2N-(CH_2)_n-CO-CH_3$ , ( $n=2, 3$ ) (produits préparés selon la méthode de Gabriel, mais avec un faible degré de pureté) n'a pas permis d'obtenir directement les pipéridines attendues.

Nous avons alors envisagé de transformer par voie organométallique les pipéridines à fonction nitrile **3g** et **3n**.

#### 4.1.1. Cas de **3n**

4.1.1.1. Obtention de la cétone **3v** par voie organolithienne [23,24].

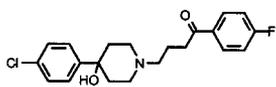


4.1.1.2. Obtention de la cétone **3w** par voie organomagnésienne [25]. De façon similaire, nous avons tenté d'accéder à un analogue à substituants alléniques de l'Halopéridol, qui est un neuroleptique puissant [15]:

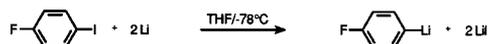
Tableau 4  
Action du bis-silane **1** sur les ions iminium issus d'amines  $YCH_2CH_2CH_2NH_2$  **2**

Amines <b>2</b>	Conditions *	Pipéridines <b>3</b>	Rdt**%		
$N=C(CH_2)_3NH_2$	<b>2n</b>	a		<b>3n</b>	37
		a'			52
$N=C(CH_2)_3NH_2.HCl$	<b>2n</b>	b			26
$EtOCO(CH_2)_3NH_2$	<b>2o</b>	a		<b>3o</b>	57
$EtOCO(CH_2)_3NH_2.HCl$	<b>2o</b>	b			53
$H_2N(CH_2)_3NH_2$	<b>2p</b>	d		<b>3p</b>	27***
$Me_2N(CH_2)_3NH_2$	<b>2q</b>	c			64
$HO(CH_2)_3NH_2$	<b>2r</b>	a			54
$MeO(CH_2)_3NH_2$	<b>2s</b>	a			57
$Cl(CH_2)_3NH_2.HCl$	<b>2t</b>	b			48
$Br(CH_2)_3NH_2.HBr$	<b>2u</b>	b			54

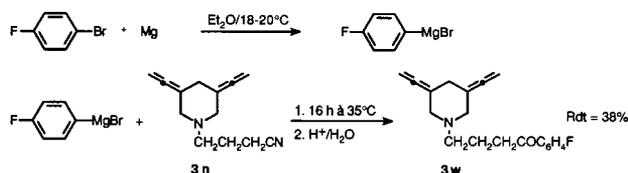
\* Conditions (a), (a'), (b), (c) et (d), voir partie expérimentale, section 6. \*\* Rendement en produit isolé. \*\*\* Produit de double réaction.



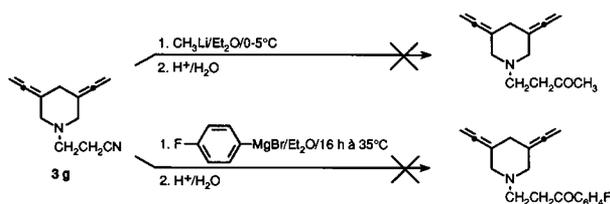
mais nos essais ont échoué car le lithien formé:



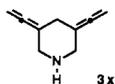
n'est pas stable à 0–5°C, température à laquelle la réaction entre le lithien et la fonction nitrile a lieu. Par contre le magnésien correspondant est stable à température ambiante. De ce fait nous avons pu synthétiser le produit souhaité **3w**:



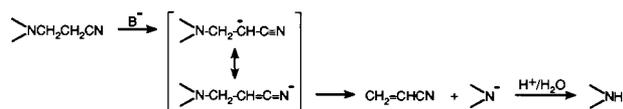
#### 4.1.2. Cas de **3g**



Mais dans aucun des deux cas, la cétone attendue n'a été obtenue. Par contre, nous avons récupéré l'amine secondaire **3x** avec un rendement de 53%:



En accord avec [26], nous pensons que cette réaction consiste en une réaction de rétro-Michael intervenant après déprotonation en  $\alpha$  du groupe cyano, sous l'influence du réactif organométallique:



Cette réaction est favorisée par la présence d'un excès de lithien ou de magnésien, excès nécessaire pour réaliser la transformation dans de bonnes conditions.

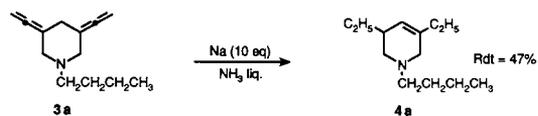
## 4.2. Transformation des substituants alléniques des piperidines **3**

### 4.2.1. Oxydation

Les essais d'oxydation de **3a**, effectués par  $\text{NaIO}_4$ – $\text{RuCl}_3$ , selon [27], ainsi que les tentatives d'ozonolyse, selon [28], n'ont abouti qu'à des mélanges complexes.

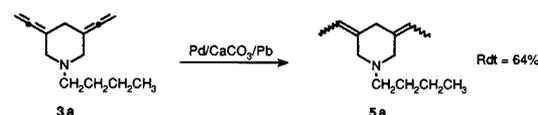
### 4.2.2. Semi-réduction

4.2.2.1. Par voie chimique (méthode de Birch) [29]. La réaction, effectuée avec un fort excès de Na, au sein de  $\text{NH}_3$  liq. a conduit, à partir de **3a**, au dérivé **4a** avec un rendement moyen:

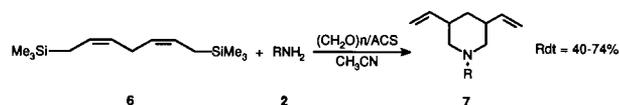


Signalons que l'utilisation du DIBALH, selon [30], n'a pas permis d'obtenir un produit éthylénique défini.

4.2.2.2. Par voie catalytique (Lindlar). En opérant avec  $\text{Pd} | \text{CaCO}_3 | \text{Pb}$  selon [31], on obtient à partir de **3a**, principalement la 3,5-diéthylidènepiperidine **5a** avec un rendement de 64%:

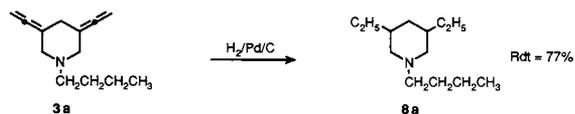


Remarque: dans ces essais de semi-réduction, il n'a pas été possible de mettre en évidence les 2,5-divinylpiperidines **7**, produits seulement accessibles par la réaction d'aminométhylation-désilylation effectuée à partir du (*Z,Z*)-1,7-bis(triméthylsilyl)hepta-2,5-diène **6** et des amines primaires **2** [32]:



### 4.2.3. Réduction

L'hydrogénation de **3a** sur Pd–C selon [33] conduit, avec un rendement de 77%, au produit saturé **8a** sous la forme de deux diastéréoisomères (65/35):



Ce même produit **8a** est obtenu mais avec un plus faible rendement, en opérant avec Pd– $\text{BaSO}_4$  à 5%, selon [34].

## 5. Conclusion

La réaction d'aminométhylation-désilylation est une méthode de choix pour préparer des 2,5-divinylidènepiperidines N-substituées, simples ou fonctionnelles, à partir du 1,7-bis(triméthylsilyl)hepta-2,5-diyne **1**. Quelques transformations fonctionnelles ont pu être

effectuées sur les pipéridines **3** obtenues, conduisant notamment à des systèmes éthyléniques des types **4** et **5** et à des systèmes saturés du type **8**.

## 6. Partie expérimentale

### 6.1. Généralités

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil GC 121 MB DELSI Instruments (détecteur à conductibilité thermique) équipé d'une colonne analytique de 2 m (diamètre: 0.63 cm) à remplissage 20% SE 30 ou 20% Carbowax 20M sur chromosorb W.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés avec un appareil IR-FT Spectrum 1000 Perkin-Elmer sur les produits liquides à l'état pur entre lames de chlorure de sodium. Les fréquences ( $\nu$ ) sont exprimées en  $\text{cm}^{-1}$  et les intensités des bandes sont les suivantes: F, forte; m, moyenne; f, faible.

Les spectres RMN- $^1\text{H}$  et RMN- $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés sur un spectromètre JEOL JNM-EX 90, aux fréquences respectives de 89.5 MHz et de 22.5 MHz ou sur un spectromètre Bruker Avance DPX 300, aux fréquences respectives de 300 MHz et de 75 MHz. Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en ppm par rapport à la référence interne  $\text{CHCl}_3$  ( $\delta = 7.26$  pour  $^1\text{H}$  et  $\delta = 77.00$  pour  $^{13}\text{C}$ ). Multiplicité des raies: s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet).

Les spectres de masse ont été effectués sur un spectromètre Varian Mat 311-A, en impact électronique (IE) à 70 eV ou en ionisation chimique (IC).

Le réacteur classiquement utilisé est constitué d'un ballon à trois tubulures de volume convenable muni d'un agitateur mécanique, d'une entrée avec septum pour l'introduction des réactifs liquides à l'aide d'une seringue, d'un thermomètre et d'un dispositif permettant de travailler sous atmosphère de diazote.

### 6.2. Matières premières

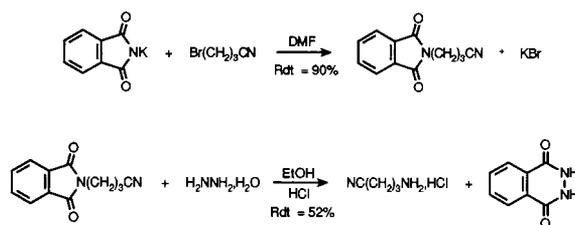
Le bis-silane **1** est préparé selon [22], avec un rendement de 83%, par couplage entre le magnésien du propargyltriméthylsilane [35,36] et le bromure  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$  [37,38].

Les amines primaires employées, soit pures, soit sous forme de chlorhydrates ou de bromhydrates, sont pour la plupart des produits commerciaux; les amines sont préalablement séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , distillées et conservées sous atmosphère de diazote.

Le 3-aminopropionitrile **2g** a été préparé par action sur l'acrylonitrile d'une solution ammoniacale aqueuse à 25%, selon [39], Rdt = 20%.

Le chlorhydrate de l'ester éthylique de la  $\beta$ -alanine **2h** a été préparé par estérification de la  $\beta$ -alanine par l'éthanol absolu, selon [40], Rdt = 72%.

Le chlorhydrate du 4-aminobutyronitrile **2n** a été synthétisé selon la méthode de Gabriel [41,42]:



### 6.3. Modes opératoires pour l'action de **1** sur un sel d'iminium

#### 6.3.1. Mode opératoire général, conditions (a)

A une solution de 2.7 mmol (0.62 g) d'acide campho-10-sulfonique dans 25 ml d'acétonitrile distillé, on ajoute 27 mmol (0.81 g) de polyoxyméthylène en poudre et 2.7 mmol d'amine primaire. Le milieu est laissé sous agitation pendant 30 min à 40°C. Le bis-silane **1** (2.7 mmol, 0.64 g) est alors additionné et le milieu réactionnel est chauffé pendant 20 h à 60°C. Après retour à 20°C et filtration sur Büchner pour éliminer le polyoxyméthylène en excès, la solution est traitée par  $3 \times 10$  ml de HCl 1 M. La phase aqueuse est traitée par 30 ml d'éther et la phase étherée est lavée par 60 ml d'eau. Les phases aqueuses réunies sont traitées à froid par 40 ml d'une solution de NaOH 1 M. Après extraction par  $4 \times 15$  ml d'éther et séchage sur  $\text{MgSO}_4$ , le solvant est éliminé sous pression réduite. Certaines pipéridines ont ensuite dû être purifiées par élution sur colonne de silice (40–63  $\mu\text{m}$ , éluant indiqué dans chaque cas).

#### 6.3.2. Conditions (a')

Mêmes conditions que (a), puis maintien sous agitation pendant 48 h à 20°C, puis traitements usuels.

#### 6.3.3. Conditions (b) (réaction sans ACS)

$\text{CH}_3\text{CN}$  (25 ml), 27 mmol de  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ , 2.7 mmol de chlorhydrate d'amine, 30 min à 40°C, 2.7 mmol de bis-silane **1**; réaction 20 h à 60°C, puis, après refroidissement, traitements usuels.

#### 6.3.4. Conditions (c)

$\text{CH}_3\text{CN}$  (25 ml), 5.4 mmol d'acide campho-10-sulfonique, 54 mmol de  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ , 2.7 mmol d'amine, 30 min à 40°C, 2.7 mmol de bis-silane **1**; réaction 20 h à 60°C, puis, après refroidissement traitements usuels.

### 6.3.5. Conditions (d)

CH<sub>3</sub>CN (25 ml), 5.4 mmol d'acide campho-10-sulfonique, 54 mmol de (CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, 2.7 mmol d'amine, 30 min à 40°C, 5.4 mmol de bis-silane **1**; réaction 20 h à 60°C, puis, après refroidissement traitements usuels.

## 6.4. Produits **3** obtenus

### 6.4.1. 1-Butyl-3,5-divinylidènepipéridine (**3a**)

Produit purifié sur colonne de silice: éluant acétate d'éthyle. Rdt = 49%. IR: 3060f, 1965F, 850F (C=C=CH<sub>2</sub>). RMN-<sup>1</sup>H: 0.90 (t, *J* 6.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.05–1.60 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 2.42 (t, *J* 7.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N); 2.89 (quint., *J* 2.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>C=); 3.17 (t, *J* 1.9 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>C=); 4.55–4.75 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). RMN-<sup>13</sup>C: 13.96 (CH<sub>3</sub>); 20.64 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 29.38 (CH<sub>2</sub>); 32.96 (CH<sub>2</sub>C=); 54.74 (CH<sub>2</sub>N); 55.67 (NCH<sub>2</sub>C=); 74.64 (CH<sub>2</sub>=); 94.21 (C=); 204.04 (=C=). SDM (IE) *m/z* (%): 189 ([M<sup>+</sup>], 23); 188 (10); 147 (18); 146 (100); 132 (10); 117 (17); 115 (12); 103 (19); 94 (15); 91 (37); 77 (22); 42 (34). SDMHR *m/z* Calc. pour C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N [M<sup>+</sup>] 189.1517; Trouvé 189.1515.

### 6.4.2. 1-Isobutyl-3,5-divinylidènepipéridine (**3b**)

Produit purifié sur colonne de silice: éluant acétate d'éthyle. Rdt = 57%. IR: 3055f, 1965F, 845F (C=C=CH<sub>2</sub>). RMN-<sup>1</sup>H: 0.90 (d, *J* 6.4 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>); 1.45–2.00 (m, 1H, CH); 2.23 (d, *J* 7.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N); 2.92 (quint., *J* 2.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>C=); 3.20 (t, *J* 1.9 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>C=); 4.60–4.75 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). RMN-<sup>13</sup>C: 21.00 (CH<sub>3</sub>); 25.80 (CH); 32.93 (CH<sub>2</sub>C=); 57.88 (NCH<sub>2</sub>C=); 62.59 (CH<sub>2</sub>N); 74.55 (CH<sub>2</sub>=); 94.04 (C=); 204.01 (=C=). SDM (IC) *m/z* (%): 190 ([M + H]<sup>+</sup>, 100); 188 (33); 174 (11); 146 (32); 137 (18); 136 (26); 57 (4). SDMHR *m/z* Calc. pour C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N [M + H]<sup>+</sup> 190.1595; Trouvé 190.1587.

### 6.4.3. 1-tert-Butyl-3,5-divinylidènepipéridine (**3c**)

Produit purifié sur colonne de silice: éluant acétate d'éthyle. Rdt = 61%. IR: 3055f, 1965F, 845F (C=C=CH<sub>2</sub>); 1365F (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). RMN-<sup>1</sup>H: 1.03 (s, 9H, CH<sub>3</sub>); 2.70–2.90 (m, 2H, CH<sub>2</sub>C=); 3.00–3.15 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>C=); 4.50–4.65 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). RMN-<sup>13</sup>C: 25.77 (CH<sub>3</sub>); 32.58 (CH<sub>2</sub>C=); 49.46 (NCH<sub>2</sub>C=); 54.00 (C); 74.55 (CH<sub>2</sub>=); 95.68 (C=); 203.80 (=C=). SDM (IC) *m/z* (%): 190 ([M + H]<sup>+</sup>, 43); 188 (35); 175 (11); 174 (79); 162 (11); 134 (100); 80 (26); 57 (14). SDMHR *m/z* Calc. pour C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N [M + H]<sup>+</sup> 190.1595; Trouvé 190.1590.

### 6.4.4. 1-Allyl-3,5-divinylidènepipéridine (**3d**)

Produit purifié sur colonne de silice: éluant acétate d'éthyle. Rdt = 51%. IR: 3078m, 1644m, 995F, 921F (CH=CH<sub>2</sub>); 3053f, 1961F, 846F (C=C=CH<sub>2</sub>). RMN-<sup>1</sup>H: 2.91 (quint., *J* 2.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>C=); 3.10 (dt apparent, *J* 6.5 Hz, *J* 1.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N); 4.60–4.75 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>C=); 4.50–4.75 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=); 5.05–5.10 (m,

1H, H *cis*); 5.15–5.30 (m, 1H, H *trans*); 5.60–6.10 (m, 1H, CH=). RMN-<sup>13</sup>C: 32.79 (CH<sub>2</sub>C=); 55.04 (CH<sub>2</sub>N); 57.82 (NCH<sub>2</sub>C=); 74.58 (CH<sub>2</sub>=); 93.74 (C=); 118.02 (CH=CH<sub>2</sub>); 134.79 (CH=CH<sub>2</sub>); 203.86 (=C=). SDM (IE) *m/z* (%): 173 ([M<sup>+</sup>], 35); 172 (84); 158 (35); 146 (11); 132 (38); 120 (49); 117 (26); 104 (16); 103 (59); 91 (33); 79 (31); 78 (51); 77 (62); 70 (30); 65 (22); 52 (48); 51 (48); 42 (54); 41 (100). SDMHR *m/z* Calc. pour C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N [M<sup>+</sup>] 173.1204; Trouvé 173.1199.

### 6.4.5. 1-Propargyl-3,5-divinylidènepipéridine (**3e**)

Rdt = 54%. IR: 3301F, 2104f, 647m (C≡CH); 3054f, 1962F, 851F (C=C=CH<sub>2</sub>). RMN-<sup>1</sup>H: 2.21 (t, *J* 2.5 Hz, 1H, ≡CH); 2.82 (quint., *J* 2.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>C=); 3.15–3.25 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>C=); 3.31 (d, *J* 2.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N); 4.55–4.70 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). RMN-<sup>13</sup>C: 32.43 (CH<sub>2</sub>C=); 44.21 (CH<sub>2</sub>N); 54.42 (NCH<sub>2</sub>C=); 73.21 (≡CH); 74.91 (CH<sub>2</sub>=); 78.49 (C≡); 93.92 (C=); 203.89 (=C=). SDM (IE) *m/z* (%): 171 ([M<sup>+</sup>], 35); 170 (100); 141 (50); 132 (23); 130 (33); 129 (35); 128 (45); 119 (18); 118 (59); 117 (26); 115 (28); 103 (76); 91 (40); 78 (57); 77 (68); 68 (48); 65 (27); 53 (19); 52 (64); 51 (58); 42 (44); 41 (34); 39 (89). SDMHR *m/z* Calc. pour C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N [M<sup>+</sup>] 171.1048; Trouvé 171.1041.

### 6.4.6. 2-(1-Pipéridyl-3,5-divinylidène)éthanoate d'éthyle (**3f**)

Rdt = 42%. IR: 3053f, 1958m, 848F (C=C=CH<sub>2</sub>); 1745F (C=O); 1191F (C–O). RMN-<sup>1</sup>H: 1.27 (t, *J* 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.92 (quint., *J* 2.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>C=); 3.30–3.45 (m, 6H, NCH<sub>2</sub>C=, CH<sub>2</sub>N); 4.15 (q, *J* 7.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O); 4.58–4.78 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). RMN-<sup>13</sup>C: 14.11 (CH<sub>3</sub>); 32.73 (CH<sub>2</sub>C=); 54.74 (CH<sub>2</sub>N); 55.37 (NCH<sub>2</sub>C=); 60.38 (CH<sub>2</sub>O); 74.73 (CH<sub>2</sub>=); 93.14 (C=); 170.20 (C=O); 203.98 (=C=). SDM (IE) *m/z* (%): 219 ([M<sup>+</sup>], 13); 218 (2); 204 (1); 190 (5); 146 (100); 132 (84); 118 (9); 117 (27); 103 (24); 94 (18); 91 (62); 77 (32); 65 (18); 52 (23); 51 (21); 42 (74); 41 (23); 29 (21). SDMHR *m/z* Calc. pour C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> [M<sup>+</sup>] 219.1259; Trouvé 219.1257.

### 6.4.7. 3-(1-Pipéridyl-3,5-divinylidène)propionitrile (**3g**)

Produit purifié sur colonne de silice: éluant acétate d'éthyle. Rdt = 78%. IR: 3054f, 1958F, 851F (C=C=CH<sub>2</sub>); 2249m (C≡N). RMN-<sup>1</sup>H: 2.52 (t, *J* 6.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N); 2.89 (t, *J* 6.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CN); 2.92 (quint., *J* 2.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>C=); 3.25–3.45 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>C=); 4.60–4.85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). RMN-<sup>13</sup>C: 16.55 (CH<sub>2</sub>CN); 32.76 (CH<sub>2</sub>C=); 48.75 (CH<sub>2</sub>N); 55.16 (NCH<sub>2</sub>C=); 75.03 (CH<sub>2</sub>=); 93.02 (C=); 118.56 (C≡N); 203.86 (=C=). SDM (IE) *m/z* (%): 186 ([M<sup>+</sup>], 37); 185 (23); 146 (100); 117 (23); 103 (73); 94 (27); 91 (44); 78 (52); 52 (60); 42 (62). SDMHR *m/z* Calc. pour C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> [M<sup>+</sup>] 186.1157; Trouvé 186.1150.

#### 6.4.8. 3-(1-Pipéridyl-3,5-divinylidène)propanoate d'éthyle (**3h**)

Rdt = 51%. IR: 3053f, 1958F, 851F (C=C=CH<sub>2</sub>); 1735F (C=O); 1185F (C–O). RMN-<sup>1</sup>H: 1.18 (t, *J* 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.40 (t, *J* 6.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CO); 2.66 (t, *J* 6.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N); 2.84 (quint., *J* 2.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>C=); 3.10–3.20 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>C=); 4.06 (t, *J* 7.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O); 4.55–4.65 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). RMN-<sup>13</sup>C: 13.99 (CH<sub>3</sub>); 32.67 (CH<sub>2</sub>CO); 32.67 (CH<sub>2</sub>C=); 49.43 (CH<sub>2</sub>N); 55.28 (NCH<sub>2</sub>C=); 60.17 (CH<sub>2</sub>O); 74.70 (CH<sub>2</sub>=); 93.56 (C=); 172.08 (C=O); 203.80 (=C=). SDM (IE) *m/z* (%): 233 ([M<sup>+</sup>], 8); 232 (7); 218 (2); 204 (9); 188 (6); 160 (10); 146 (56); 132 (100); 117 (17); 103 (18); 91 (21); 77 (17); 73 (10); 52 (7); 42 (36). SDMHR *m/z* Calc. pour C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> [M<sup>+</sup>] 233.1415; Trouvé 233.1411.

#### 6.4.9.

#### 1-[(2-Diméthylaminoéthyl)-3,5-divinylidène]pipéridine (**3i**)

Rdt = 58%. IR: 3052f, 1958F, 845F (C=C=CH<sub>2</sub>). RMN-<sup>1</sup>H: 2.02 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 2.10–2.50 (m, 4H, CH<sub>2</sub>N); 2.69 (quint., *J* 2.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>C=); 2.95–3.10 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>C=); 4.35–4.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). RMN-<sup>13</sup>C: 32.40 (CH<sub>2</sub>C=); 42.26 (CH<sub>3</sub>); 51.13 (CH<sub>2</sub>N); 55.25 (NCH<sub>2</sub>C=); 56.86 (CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 74.17 (CH<sub>2</sub>=); 93.26 (C=); 203.44 (=C=). SDM (IE) *m/z* (%): 204 ([M<sup>+</sup>], 26); 147 (38); 146 (100); 132 (28); 117 (44); 115 (43); 91 (67); 72 (25); 58 (87); 42 (64); 41 (37). SDMHR *m/z* Calc. pour C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> [M<sup>+</sup>] 204.1626; Trouvé 204.1621.

#### 6.4.10. 2-(1-Pipéridyl-3,5-divinylidène)éthan-1-ol (**3j**)

Rdt = 67%. IR: 3391F (OH); 3049f, 1959F, 847F (C=C=CH<sub>2</sub>). RMN-<sup>1</sup>H: 2.56 (t, *J* 5.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N); 2.84 (quint., *J* 2.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>C=); 3.14–3.24 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>C=); 3.50 (s, 1H, OH); 3.52 (t, *J* 5.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O); 4.50–4.70 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). RMN-<sup>13</sup>C: 32.73 (CH<sub>2</sub>C=); 55.22 (NCH<sub>2</sub>C=); 55.34 (CH<sub>2</sub>N); 58.32 (CH<sub>2</sub>O); 74.70 (CH<sub>2</sub>=); 93.47 (C=); 203.86 (=C=). SDM (IE) *m/z* (%): 177 ([M<sup>+</sup>], 12); 176 (3); 146 (100); 132 (4); 130 (12); 118 (6); 117 (21); 103 (25); 94 (17); 91 (53); 80 (12); 78 (21); 77 (32); 65 (14); 52 (23); 51 (22); 42 (49); 31 (5). SDMHR *m/z* Calc. pour C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO [M<sup>+</sup>] 177.1153; Trouvé 177.1148.

#### 6.4.11. [1-(2-Méthoxyéthyl)-3,5-divinylidène]pipéridine (**3k**)

Rdt = 54%. IR: 3052f, 1962F, 847F (C=C=CH<sub>2</sub>); 1122F (C–O). RMN-<sup>1</sup>H: 2.59 (t, *J* 5.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N); 2.82 (quint., *J* 2.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>C=); 3.15–3.20 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>C=); 3.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 3.39 (t, *J* 5.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O); 4.46–4.66 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). RMN-<sup>13</sup>C: 32.40 (CH<sub>2</sub>C=); 52.63 (CH<sub>2</sub>N); 55.28 (NCH<sub>2</sub>C=); 58.17 (CH<sub>3</sub>); 70.08 (CH<sub>2</sub>O); 74.20 (CH<sub>2</sub>=); 93.26 (C=); 203.56 (=C=). SDM (IE) *m/z* (%): 191 ([M<sup>+</sup>], 20); 190 (2); 146 (100); 132 (6); 131 (16); 118 (9); 117 (31); 103 (28); 91

(76); 78 (21); 77 (36); 65 (15); 59 (16); SDM: 52 (30); 51 (31); 45 (30); 42 (71); 41 (32); 39 (32). SDMHR *m/z* Calc. pour C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NO [M<sup>+</sup>] 191.1310; Trouvé 191.1308.

#### 6.4.12. [1-(2-Chloroéthyl)-3,5-divinylidène]pipéridine (**3l**)

Rdt = 51%. IR: 3052f, 1957F, 849F (C=C=CH<sub>2</sub>). RMN-<sup>1</sup>H: 2.83 (t, *J* 6.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N); 2.92 (quint., *J* 2.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>C=); 3.25–3.35 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>C=); 3.54 (t, *J* 6.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>Cl); 4.59–4.79 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). RMN-<sup>13</sup>C: 32.67 (CH<sub>2</sub>C=); 41.29 (CH<sub>2</sub>Cl); 54.86 (CH<sub>2</sub>N); 55.37 (NCH<sub>2</sub>C=); 74.76 (CH<sub>2</sub>=); 93.20 (C=); 203.80 (=C=). SDM (IE) *m/z* (%): 197 (7); 195 ([M<sup>+</sup>], 21); 194 (11); 160 (2); 146 (100); 132 (7); 118 (7); 117 (18); 103 (55); 94 (32); 92 (42); 91 (43); 78 (44); 77 (42); 65 (21); 63 (29); 52 (8); 51 (44); 42 (60); 41 (22); 39 (40). SDMHR *m/z* Calc. pour C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>NCl [M<sup>+</sup>] 195.0815; Trouvé 195.0798.

#### 6.4.13. [1-(2-Bromoéthyl)-3,5-divinylidène]pipéridine (**3m**)

Rdt = 34%. IR: 3053f, 1957F, 849F (C=C=CH<sub>2</sub>). RMN-<sup>1</sup>H: 2.65–2.95 (m, 4H, CH<sub>2</sub>N, CH<sub>2</sub>C=); 3.15–3.30 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>C=); 3.34 (t, *J* 6.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>Br); 4.50–4.75 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). RMN-<sup>13</sup>C: 29.50 (CH<sub>2</sub>Br); 32.67 (CH<sub>2</sub>C=); 54.98 (CH<sub>2</sub>N); 55.25 (NCH<sub>2</sub>C=); 74.82 (CH<sub>2</sub>=); 93.23 (C=); 203.74 (=C=). SDM (IE) *m/z* (%): 241 (33); 239 ([M<sup>+</sup>], 35); 160 (18); 146 (100); 117 (30); 109 (27); 103 (70); 91 (52); 78 (47); 77 (45); 52 (69); 51 (63); 42 (64). SDMHR *m/z* Calc. pour C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>NBr [M<sup>+</sup>] 239.0309; Trouvé 239.0287.

#### 6.4.14. 4-(1-Pipéridyl-3,5-divinylidène)butyronitrile (**3n**)

Rdt = 52%. IR: 3053f, 1958F, 848F (C=C=CH<sub>2</sub>); 2247F (C≡N). RMN-<sup>1</sup>H: 1.50–1.85 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.33 (t, *J* 6.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N); 2.49 (t, *J* 6.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CN); 2.83 (quint., *J* 2.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>C=); 3.05–3.20 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>C=); 4.50–4.70 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). RMN-<sup>13</sup>C: 14.53 (CH<sub>2</sub>CN); 22.82 (CH<sub>2</sub>); 32.55 (CH<sub>2</sub>C=); 51.67 (CH<sub>2</sub>N); 55.07 (NCH<sub>2</sub>C=); 74.61 (CH<sub>2</sub>=); 93.29 (C=); 119.34 (C≡N); 203.56 (=C=). SDM (IE) *m/z* (%): 200 ([M<sup>+</sup>], 38); 199 (80); 147 (44); 146 (100); 132 (15); 117 (22); 103 (52); 97 (28); 91 (36); 78 (40); 77 (38); 68 (28); 52 (40); 42 (35); 41 (33); 39 (24); 27 (19). SDMHR *m/z* Calc. pour C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> [M<sup>+</sup>] 200.1313; Trouvé 200.1308.

#### 6.4.15. 4-(1-Pipéridyl-3,5-divinylidène)butanoate d'éthyle (**3o**)

Rdt = 57%. IR: 3049f, 1959m, 852F (C=C=CH<sub>2</sub>); 1732F (C=O); 1182F (C–O). RMN-<sup>1</sup>H: 1.21 (t, *J* 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.45–1.85 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.00–2.50 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CO, CH<sub>2</sub>N); 2.75 (quint., *J* 2.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>C=); 3.00–3.15 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>C=); 3.95 (q, *J* 7.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O); 4.45–4.70 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). RMN-<sup>13</sup>C: 13.93 (CH<sub>3</sub>); 22.25 (CH<sub>2</sub>); 31.80 (CH<sub>2</sub>CO); 32.58

(CH<sub>2</sub>C=); 53.40 (CH<sub>2</sub>N); 55.19 (NCH<sub>2</sub>C=); 59.87 (CH<sub>2</sub>O); 74.46 (CH<sub>2</sub>=); 93.65 (C=); 173.07 (C=O); 203.65 (=C=). SDM (IC) *m/z* (%): 248 ([M + H]<sup>+</sup>, 100); 246 (11); 160 (1); 146 (5); 132 (9); 91 (1). SDMHR *m/z* Calc. pour C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>2</sub> [M + H]<sup>+</sup> 248.1650; Trouvé 248.1638.

6.4.16. (*N,N'*-Propyl-3,3',5,5'-tétravinylidène)-dipipéridine (**3p**)

Produit purifié sur colonne de silice: éluant acétate d'éthyle-méthanol: 80/20. Rdt = 27%. IR: 3050f, 1961F, 845F (C=C=CH<sub>2</sub>). RMN-<sup>1</sup>H: 1.46–1.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.36 (t, *J* 7.0 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>N); 2.86 (quint., *J* 2.7 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>C=); 3.15 (s apparent, 8H, NCH<sub>2</sub>C=); 4.50–4.70 (m, 8H, CH<sub>2</sub>=). RMN-<sup>13</sup>C: 24.94 (CH<sub>2</sub>); 32.81 (CH<sub>2</sub>C=); 52.74 (CH<sub>2</sub>N); 55.43 (NCH<sub>2</sub>C=); 74.67 (CH<sub>2</sub>=); 93.89 (C=); 203.86 (=C=). SDM (IE) *m/z* (%): 306 ([M<sup>+</sup>], 3); 305 (12); 262 (7); 248 (12); 174 (14); 160 (10); 158 (23); 146 (100); 132 (65); 118 (18); 117 (58); 103 (35); 94 (23); 91 (69); 78 (30); 77 (42); 70 (30); 65 (24); 52 (26); 51 (15); 42 (59); 41 (30). SDMHR *m/z* Calc. pour C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub> [M<sup>+</sup>] 306.2096; Trouvé 306.2089.

6.4.17. [1-(3-Diméthylaminopropyl)-3,5-divinylidène]-pipéridine (**3q**)

Produit purifié sur colonne de silice: éluant acétate d'éthyle. Rdt = 64%. IR: 3051f, 1958F, 844F (C=C=CH<sub>2</sub>). RMN-<sup>1</sup>H: 1.20–1.60 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.15 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 2.33–2.50 (m, 4H, CH<sub>2</sub>N); 2.84 (quint., *J* 2.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>C=); 3.05–3.15 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>C=); 4.55–4.70 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). RMN-<sup>13</sup>C: 24.90 (CH<sub>2</sub>); 32.37 (CH<sub>2</sub>C=); 44.84 (CH<sub>3</sub>); 52.33 (CH<sub>2</sub>N); 55.10 (NCH<sub>2</sub>C=); 57.21 (CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 74.28 (CH<sub>2</sub>=); 93.53 (C=); 203.41 (=C=). SDM (IE) *m/z* (%): 218 ([M<sup>+</sup>], 1); 217 (1); 203 (1); 174 (1); 172 (34); 160 (2); 146 (30); 132 (53); 118 (10); 117 (28); 103 (13); 91 (23); 85 (34); 77 (15); 72 (21); 65 (7); 58 (100); 52 (11); 44 (19); 42 (34); 41 (12). SDMHR *m/z* Calc. pour C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub> [M<sup>+</sup>] 218.1783; Trouvé 218.1779.

6.4.18. 3-(1-Pipéridyl-3,5-divinylidène)propan-1-ol (**3r**)

Produit purifié sur colonne de silice: éluant acétate d'éthyle. Rdt = 54%. IR: 3338F (OH); 3054f, 1961F, 849F (C=C=CH<sub>2</sub>); 1075F (C-O). RMN-<sup>1</sup>H: 1.50–1.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.69 (t, *J* 6.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N); 2.85 (quint., *J* 2.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>C=); 3.2 (s apparent, 4H, NCH<sub>2</sub>C=); 3.69 (t, *J* 5.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O); 4.02 (s, 1H, OH); 4.64 (s apparent, 4H, CH<sub>2</sub>=). RMN-<sup>13</sup>C: 28.01 (CH<sub>2</sub>); 32.75 (CH<sub>2</sub>C=); 53.73 (CH<sub>2</sub>N); 55.34 (NCH<sub>2</sub>C=); 63.37 (CH<sub>2</sub>OH); 74.82 (CH<sub>2</sub>=); 93.47 (C=); 203.95 (=C=). SDM (IC) *m/z* (%): 192 ([M + H]<sup>+</sup>, 100); 190 (15); 174 (10); 146 (17); 138 (12); 132 (2). SDMHR *m/z* Calc. pour C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>NO [M + H]<sup>+</sup> 192.1388; Trouvé 192.1379.

6.4.19. [1-(3-Méthoxypropyl)-3,5-divinylidène]pipéridine (**3s**)

Rdt = 57%. IR: 3049f, 1962F, 851F (C=C=CH<sub>2</sub>); 1118F (C-O). RMN-<sup>1</sup>H: 1.50–1.70 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.48 (t, *J* 7.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N); 2.85 (quint., *J* 2.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>C=); 3.10–3.50 (m, 9H, OCH<sub>3</sub>, NCH<sub>2</sub>C=, CH<sub>2</sub>O); 4.62 (s apparent, 4H, CH<sub>2</sub>=). RMN-<sup>13</sup>C: 27.24 (CH<sub>2</sub>); 32.76 (CH<sub>2</sub>C=); 51.58 (CH<sub>2</sub>N); 55.46 (NCH<sub>2</sub>C=); 58.32 (OCH<sub>3</sub>); 70.82 (CH<sub>2</sub>O); 74.67 (CH<sub>2</sub>=); 93.83 (C=); 203.92 (=C=). SDM (IE) *m/z* (%): 205 ([M<sup>+</sup>], 15); 204 (13); 190 (17); 160 (17); 146 (98); 132 (100); 118 (14); 117 (29); 115 (20); 103 (35); 91 (50); 78 (23); 77 (28); 65 (10); 52 (16); 51 (14); 45 (39); 42 (33). SDMHR *m/z* Calc. pour C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NO [M<sup>+</sup>] 205.1466; Trouvé 205.1464.

6.4.20. [1-(3-Chloropropyl)-3,5-divinylidène]pipéridine (**3t**)

Produit purifié sur colonne de silice: éluant pentane-acétone: 70/30. Rdt = 48%. IR: 3053f, 1958F, 850F (C=C=CH<sub>2</sub>). RMN-<sup>1</sup>H: 1.70–2.00 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.53 (t, *J* 6.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N); 2.84 (quint., *J* 2.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>C=); 3.05–3.20 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>C=); 3.51 (t, *J* 6.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>Cl); 4.55–4.70 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). RMN-<sup>13</sup>C: 30.10 (CH<sub>2</sub>); 32.73 (CH<sub>2</sub>C=); 42.99 (CH<sub>2</sub>Cl); 51.25 (CH<sub>2</sub>N); 55.46 (NCH<sub>2</sub>C=); 74.73 (CH<sub>2</sub>=); 93.65 (C=); 203.80 (=C=). SDM (IE) *m/z* (%): 211 (13); 209 ([M<sup>+</sup>], 40); 208 (25); 156 (20); 147 (33); 146 (100); 117 (29); 103 (58); 91 (51); 77 (42); 52 (45); 42 (65); 41 (62). SDMHR *m/z* Calc. pour C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>NCl [M<sup>+</sup>] 209.0971; Trouvé 209.0954.

6.4.21. [1-(3-Bromopropyl)-3,5-divinylidène]pipéridine (**3u**)

Rdt = 54%. IR: 3053f, 1959F, 850F (C=C=CH<sub>2</sub>). RMN-<sup>1</sup>H: 1.85–2.20 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.51 (t, *J* 6.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N); 2.90 (quint., *J* 2.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>C=); 3.10–3.25 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>C=); 3.45 (t, *J* 6.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>Br); 4.51–4.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=). RMN-<sup>13</sup>C: 29.92 (CH<sub>2</sub>); 31.29 (CH<sub>2</sub>Br); 32.43 (CH<sub>2</sub>C=); 51.82 (CH<sub>2</sub>N); 55.10 (NCH<sub>2</sub>C=); 74.43 (CH<sub>2</sub>=); 93.35 (C=); 203.44 (=C=). SDM (IE) *m/z* (%): 255 (20); 253 ([M<sup>+</sup>], 21); 252 (12); 174 (9); 146 (100); 132 (11); 121 (5); 118 (9); 117 (25); 103 (51); 94 (23); 91 (52); 52 (54); 51 (44); 42 (77); 41 (76). SDMHR *m/z* Calc. pour C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>NBr [M<sup>+</sup>] 253.0466; Trouvé 253.0445.

6.5. Transformations

6.5.1. Synthèse de divinylidènepipéridines à fonction cétoné

6.5.1.1. Action du lithien selon [23,24]. Mode opératoire (conditions e)

A 8 mmol de méthyllithium 1.6 M dans l'éther (5 ml) on ajoute à 0–2°C, 2 mmol (0.40 g) du nitrile **3n** dilué dans 10 ml d'éther anhydre. Le milieu réactionnel est

maintenu sous agitation à cette température durant 3 h. On agite ensuite durant 16 h à température ambiante. La solution obtenue est hydrolysée par 20 ml d'une solution d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 M dans 40 ml de dioxane. Puis on chauffe durant 2 h à 50°C. Après retour à température ambiante et décantation, la phase aqueuse obtenue est neutralisée par une solution aqueuse de NaOH à 10%. Après extraction par  $3 \times 25$  ml d'éther, séchage sur  $\text{MgSO}_4$  les solvants sont éliminés sous 0.1 Torr. Le produit est ensuite purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant: acétate d'éthyle).

#### 6.5.1.2. Action du magnésien selon [25]. Mode opératoire (conditions f)

A 12 mmol du magnésien du 4-bromofluorobenzène, préparé à 20°C à partir de 16.5 mmol (0.40 g) de tournures de magnésium et de 15 mmol (2.62 g) de 4-bromofluorobenzène dans 30 ml d'éther anhydre, on ajoute 3 mmol (0.60 g) de nitrile **3n** dilué dans 2 ml d'éther anhydre. Le milieu réactionnel est chauffé au reflux sous agitation durant 20 h. Après retour à température ambiante, la solution est traitée à froid par 8 ml d'eau puis par 25 ml d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.5 M, on laisse ensuite sous agitation durant 5 h à température ambiante. Après décantation et extraction par  $3 \times 25$  ml d'éther, la phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et les solvants sont éliminés sous pression réduite. Le produit est ensuite purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluants: pentane–dichlorométhane (50/50) puis acétate d'éthyle).

#### 6.5.1.3. Produits obtenus

*5-(1-Pipéridyl-3,5-divinylidène)pentan-2-one (3v)*. Produit purifié sur colonne de silice: éluant acétate d'éthyle. Rdt = 58%. IR: 3053f, 1961F, 849F ( $\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ ); 1713F ( $\text{C}=\text{O}$ ). RMN- $^1\text{H}$ : 1.55–1.90 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2.10 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 2.40 (t,  $J$  7.3 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 2.45 (t,  $J$  7.6 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 2.87 (quint.,  $J$  2.5 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$ ); 3.05–3.25 (m, 4H,  $\text{NCH}_2\text{C}=\text{C}$ ); 4.50–4.75 (m, 4H,  $\text{CH}_2=\text{C}$ ). RMN- $^{13}\text{C}$ : 21.18 ( $\text{CH}_2$ ); 29.83 ( $\text{OCH}_3$ ); 32.81 ( $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$ ); 41.29 ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 53.73 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ); 55.46 ( $\text{NCH}_2\text{C}=\text{C}$ ); 74.73 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ); 93.92 ( $\text{C}=\text{C}$ ); 203.89 ( $=\text{C}=\text{C}$ ); 208.51 ( $\text{CO}$ ). SDM (IE)  $m/z$  (%): 217 ( $[\text{M}^+]$ , 49); 216 (4); 202 (2); 174 (2); 160 (9); 146 (100); 132 (89); 117 (24); 103 (33); 91 (48); 85 (58); 77 (29); 52 (21); 43 (78); 42 (34). SDMHR  $m/z$  Calc. pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}$   $[\text{M}^+]$  217.1466; Trouvé 217.1463.

*4-(1-Pipéridyl-3,5-divinylidène)-1-(4-fluorophényl)butan-1-one (3w)*. Produit purifié sur colonne de silice: éluants pentane–dichlorométhane: 50/50, puis acétate d'éthyle. Rdt = 38%. IR: 3052f, 1961m, 836F ( $\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ ); 1685F ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1600F, 1510F, 840 épaulement ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 1124F ( $\text{C}-\text{F}$ ). RMN- $^1\text{H}$ : 1.90 (quint.,  $J$  6.9 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2.54 (t,  $J$  7.3 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 2.85–3.10 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 3.15–3.30 (m, 4H,

$\text{NCH}_2\text{C}=\text{C}$ ); 4.60–4.80 (m, 4H,  $\text{CH}_2=\text{C}$ ); (**3w**): RMN- $^1\text{H}$  6.70–7.40 (m, 2H, CHF); 7.85–8.10 (m, 2H, CHCHCF). RMN- $^{13}\text{C}$ : 21.36 ( $\text{CH}_2$ ); 32.76 ( $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$ ); 36.07 ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 53.46 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ); 55.16 ( $\text{NCH}_2\text{C}=\text{C}$ ); 74.88 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ); 93.53 ( $\text{C}=\text{C}$ ); 115.96 (d,  $J$  21.5 Hz, CHCF); 130.55 (d,  $J$  9.4 Hz, CHCHCF); 133.25 (d,  $J$  3.4 Hz,  $\text{CC}=\text{O}$ ); 165.53 (d,  $J$  254.5 Hz, CF); 198.34 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 203.98 ( $=\text{C}=\text{C}$ ). SDM (IE)  $m/z$  (%): 297 ( $[\text{M}^+]$ , 32); 296 (2); 174 (4); 165 (57); 160 (23); 159 (58); 158 (55); 146 (81); 132 (100); 123 (93); 103 (33); 95 (69); 91 (52); 77 (43); 52 (34); 51 (24); 42 (44). SDMHR  $m/z$  Calc. pour  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{NOF}$   $[\text{M}^+]$  297.1529; Trouvé 297.1520.

*3,5-Divinylidènepipéridine (3x)*. Rdt = 53%. IR: 3302m ( $\text{N}-\text{H}$ ); 3053f, 1957F, 847F ( $\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ ). (**3x**) RMN- $^1\text{H}$ : 2.50 (s, 1H, NH); 2.92 (quint.,  $J$  2.7 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$ ); 3.25–3.35 (m, 4H,  $\text{NCH}_2\text{C}=\text{C}$ ); 4.55–4.75 (m, 4H,  $\text{CH}_2=\text{C}$ ). RMN- $^{13}\text{C}$ : 33.11 ( $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$ ); 53.67 ( $\text{NCH}_2\text{C}=\text{C}$ ); 74.52 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ); 93.95 ( $\text{C}=\text{C}$ ); 203.80 ( $=\text{C}=\text{C}$ ). SDM (IE)  $m/z$  (%): 133 ( $[\text{M}^+]$ , 100); 132 (95); 118 (19); 117 (26); 103 (63); 81 (20); 80 (67); 52 (78); 51 (74); 42 (26). SDMHR  $m/z$  Calc. pour  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$   $[\text{M}^+]$  133.0891; Trouvé 133.0889.

#### 6.5.2. Transformations des divinylidènepipéridines

##### 6.5.2.1. Semi-réduction

*1-Alkyl-3,5-diéthyl-1,2,4,6-tétrahydropyridine selon [29]*. A 19.6 mmol (0.45 g) de sodium dissous dans 50 ml d'ammoniac liquide on ajoute goutte à goutte 1.96 mmol (0.37 g) de la pipéridine **3a** en solution dans 1 ml d'éther anhydre. Après 2 h d'agitation, l'excès de sodium est détruit par de petites quantités de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et l'excès d'ammoniac est évaporé à température ambiante. On ajoute alors 30 ml d'eau et la solution est extraite par  $3 \times 30$  ml d'éther. Après lavage par  $2 \times 15$  ml d'eau et séchage sur  $\text{MgSO}_4$ , les solvants sont éliminés sous pression réduite et le produit est purifié par CPG préparative.

*1-Butyl-3,5-diéthyl-1,2,4,6-tétrahydropyridine (4a)*. Rdt = 47%. IR: 1673f, 844m ( $\text{HC}=\text{CCH}_2$ ). RMN- $^1\text{H}$ : 0.94 (t,  $J$  7.3 Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ); 1.03 (t,  $J$  7.5 Hz, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$ ); 1.27–1.42 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ); 1.50–1.65 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 1.90–2.05 (m, 3H, CH,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$ ); 2.36–2.50 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ,  $\text{NCH}_2\text{CH}$ ); 2.65–3.05 (m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{C}=\text{C}$ ); 5.37 (s apparent, 1H,  $\text{CH}=\text{C}$ ). RMN- $^{13}\text{C}$ : 11.44 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$ ); 12.17 ( $\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ); 14.08 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 20.82 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 27.05 ( $\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ); 27.76 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$ ); 29.17 ( $\text{CH}_2$ ); 37.24 (CH); 56.11 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ); 56.14 ( $\text{NCH}_2\text{C}=\text{C}$ ); 58.27 ( $\text{NCH}_2\text{CH}$ ); 122.63 ( $\text{CH}=\text{C}$ ); 137.07 ( $\text{C}=\text{C}$ ). SDM (IE)  $m/z$  (%): 195 ( $[\text{M}^+]$ , 55); 194 (15); 180 (20); 166 (60); 153 (41); 152 (100); 138 (14); 110 (46); 109 (53); 95 (53); 81 (53); 67 (42); 55 (45); 42 (55); 41 (60); 29 (53). SDMHR  $m/z$  Calc. pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}$   $[\text{M}^+]$  195.1987; Trouvé 195.1983.

(1-Butyl-3,5-diéthylidène)pipéridine selon [31]. A 2.12 mmol (0.4 g) de la pipéridine bis-allénique **3a** en solution dans 20 ml de pentane anhydre, on ajoute 0.30 g de catalyseur de Lindlar (palladium à 5% sur carbonate de calcium empoisonné au plomb). Le milieu est ensuite maintenu sous agitation durant 18 h sous atmosphère de dihydrogène. Après filtration et élimination des solvants sous pression réduite, le produit est purifié par CPG préparative.

1-Butyl-3,5-diéthylidènepipéridine (**5a**). Rdt = 64%. Une CPG sur colonne capillaire montre la présence de trois isomères dans les proportions 75/13/12. L'isomère majoritaire est purifié par chromatographie sur colonne de silice, éluant acétate d'éthyle. IR: 1665m, 840m (C=CH). RMN-<sup>1</sup>H: 0.84 (t, *J* 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.10–1.35 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.38–1.56 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.50 (d, *J* 6.6 Hz, 6H, CHCH<sub>3</sub>); 2.32 (t, *J* 7.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>N); 2.70 (s, 2H, CH<sub>2</sub>C=); 3.10 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>C=); 5.19 (q, *J* 6.6 Hz, 2H, CH=). RMN-<sup>13</sup>C: 12.66 (CHCH<sub>3</sub>); 13.95 (CH<sub>3</sub>); 20.77 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 29.71 (CH<sub>2</sub>); 36.55 (CH<sub>2</sub>C=); 53.58 (NCH<sub>2</sub>C=); 56.85 (CH<sub>2</sub>N); 117.57 (CH=); 134.13 (C=). SDM (IE) *m/z* (%): 193 ([M<sup>+</sup>], 68); 192 (59); 178 (40); 164 (47); 151 (54); 150 (100); 136 (27); 93 (41); 91 (37); 42 (43); 41 (59); 29 (51). SDMHR *m/z* Calc. pour C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>N [M<sup>+</sup>] 193.1830; Trouvé 193.1824.

6.5.2.2. Réduction selon [33]. On opère sous agitation magnétique dans une fiole de 100 ml surmontée d'un robinet à trois positions reliée à une bouteille de dihydrogène. A 1.6 mmol (0.3 g) de pipéridine bis-allénique **3a** en solution dans 50 ml de méthanol, on ajoute 9.8 mmol (1.03 g) de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et 0.38 g de palladium à 10% sur charbon activé. Le milieu réactionnel est alors maintenu durant 18 h sous atmosphère de dihydrogène. Après filtration et élimination des solvants sous pression réduite, le produit est purifié par CPG préparative.

1-Butyl-3,5-diéthylpipéridine (**8a**). Rdt = 77%. Une CPG sur colonne capillaire montre la présence de deux diastéréoisomères dans les proportions 65/35. IR: aucune insaturation n'est observée. RMN-<sup>1</sup>H: 0.85–1.00 (m, 9H, 3CH<sub>3</sub>); 1.10–1.70 (m, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, 2CH, CH<sub>2</sub>CH, 2CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.10–2.40 (m, 4H, 2 × 1H de NCH<sub>2</sub>CH, CH<sub>2</sub>N); 2.90–3.00 (m, 2H, 2 × 1H de NCH<sub>2</sub>CH). RMN-<sup>13</sup>C (diastéréoisomère majoritaire): 11.33 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH); 14.00 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 20.90 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 27.46 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH); 29.06 (CH<sub>2</sub>); 37.56 (CH<sub>2</sub>CH); 37.65 (CH); 59.00 (CH<sub>2</sub>N); 60.32 (NCH<sub>2</sub>CH). SDM (IE) (diastéréoisomère majoritaire) *m/z* (%): 197 ([M<sup>+</sup>], 40); 196 (17); 168 (4); 155 (52); 154 (100); 140 (8); 124 (18); 69 (25); 58 (55); 55 (45); 44 (33); 42 (47); 41 (61); 29 (54). SDMHR *m/z* Calc. pour C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>N [M<sup>+</sup>] 197.2143; Trouvé 197.2137. Le diastéréoisomère minoritaire diffère par les caractéristiques suivantes: RMN-<sup>13</sup>C: 11.85 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH); 26.14 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH); 35.11 (CH<sub>2</sub>CH); 34.49 (CH); 59.04

(NCH<sub>2</sub>CH). SDM (IE) *m/z* (%): 197 ([M<sup>+</sup>], 39); 196 (14); 168 (4); 155 (51); 154 (100); 140 (8); 124 (18); 69 (24); 58 (57); 55 (25); 44 (18); 42 (33); 41 (47); 29 (47).

## Références

- [1] (a) J. Pornet, L. Miginiac, K. Jaworsky, B. Randrianoelina, *Organometallics* 4 (1985) 333 et réfs. citées. (b) E. Langkopf, D. Schinzer, *Chem. Rev.* 95 (1995) 1375.
- [2] D. Damour, J. Pornet, B. Randrianoelina, L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.* 396 (1990) 289.
- [3] P.A. Grieco, W.F. Fobare, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 5067.
- [4] L.E. Overman, T.C. Malone, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 5297.
- [5] L.E. Overman, T.C. Malone, G.P. Meier, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6993 et réfs. citées.
- [6] T.A. Blumenkopf, L.E. Overman, *Chem. Rev.* 86 (1986) 857.
- [7] D. Damour, J. Pornet, L. Miginiac, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 4689.
- [8] A.I. Meyers, *Heterocycles in Organic Synthesis*, Wiley, New York, 1974, p. 266 et réfs. citées.
- [9] S. Coffey (Ed.), *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, vol. IV — Heterocyclic Compounds, Part F, 2nd edn., Elsevier, Amsterdam, 1976, p. 207 et réfs. citées.
- [10] A.R. Katritzky, *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1986, p. 145.
- [11] E. Leete, R.A. Carver, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 2151.
- [12] A. Astier, M.M. Plat, *Tetrahedron Lett.* 19 (1978) 2051.
- [13] S.R. Landor, *The Chemistry of Allenes*, vol. 3, Academic Press, London, 1982, p. 700 et réfs. citées.
- [14] J. Bruneton, *Éléments de Phytochimie et de Pharmacognosie*, Entreprise Moderne d'Édition, Technique et Documentation, Paris, 1987, p. 388.
- [15] A. Lespagnol, *Chimie des Médicaments*, vol. 1, Entreprise Moderne d'Édition, Technique et Documentation, Paris, 1974, p. 176 et réfs. citées.
- [16] A. Krantz, G.S. Lipkowitz, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4156.
- [17] C. Sahlberg, S.B. Ross, I. Fargerwall, A.L. Ask, A. Claesson, *J. Med. Chem.* 26 (1983) 1036.
- [18] R.L. White, R.A. Smith, A. Krantz, *Biochem. Pharmacol.* 32 (1983) 3361.
- [19] W.T. Brady, dans S. Patai, *The Chemistry of Ketenes, Allenes and related Compounds*, Part 1, Wiley, New York, 1980, p. 298 et réfs. citées.
- [20] S.R. Landor, *The Chemistry of Allenes*, vol. 2, Academic Press, London, 1982, p. 237 et réfs. citées.
- [21] H.F. Schuster, G.M. Coppola, *Allenenes in Organic Synthesis*, Wiley, New York, 1984, p. 57 et réfs. citées.
- [22] P. Aubert, J. Pornet, *J. Organomet. Chem.* 538 (1997) 211.
- [23] B.J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, Oxford, 1974, p. 21, 116.
- [24] B.A. Pawson, H.C. Cheung, S. Gurbaxani, G. Saucy, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 336.
- [25] M.S. Kharasch, O. Reinmuth, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, Prentice Hall, New York, 1954, p. 767.
- [26] (a) P. Bruylants, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 32 (1923) 256. (b) D.E. Clark, H.S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 1026. (c) A. Pohland, H.R. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 2817.
- [27] P.V. Fish, W.S. Johnson, *J. Org. Chem.* 59 (1994) 2324.
- [28] (a) R. Schmid, P.L. Huesmann, W.S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5122. (b) H. Hiemstra, M.H.A.M. Sno, R.J. Vijn, W.N. Speckamp, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 4014.
- [29] (a) D. Devaprabhakara, P.D. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 648. (b) N. Nagendrappa, R.K. Srivastava, D. Devaprabhakara, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 347.

- [30] (a) M. Montury, J. Goré, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 51. (b) S. Rajagopalan, G. Zweifel, *Synthesis* (1984) 113.
- [31] (a) W.S. Johnson, J.D. Elliot, G.J. Hanson, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1138. (b) S. Hatakeyama, H. Numata, K. Osanai, S. Takano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989) 1893.
- [32] H. Gardès-Gariglio, J. Pornet, résultats à paraître.
- [33] (a) P.D. Gardner, M. Narayana, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 3518. (b) J. Bonjoch, D. Solé, S. Garcia-Rubio, J. Bosch, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 7230.
- [34] (a) L. Crombie, P.A. Jenkins, D.A. Mitchard, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* (1975) 1081. (b) L. Crombie, P.A. Jenkins, J. Roblin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* (1975) 1090, 1099.
- [35] M. Gaudemar, *Ann. Chim.* 1 (1956) 161.
- [36] J.C. Masson, M. Le Quan, P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. France* (1967) 777.
- [37] J. Pornet, D. Damour, B. Randrianoelina, L. Miginiac, *Tetrahedron* 42 (1986) 2501.
- [38] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2nd edn., Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 248.
- [39] S.R. Buc, J.H. Ford, E.C. Wise, *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945) 92.
- [40] J.P. Greenstein, M. Winitz, *Chemistry of Aminoacids*, vol. 2, Wiley, New York, 1961, p. 926.
- [41] A.A. Goldberg, W. Kelly, *J. Chem. Soc.* (1947) 1369.
- [42] A.F. Mac Kay, D.L. Garmaise, R. Gaudry, H.A. Baker, G.Y. Paris, R.W. Kay, G.E. Just, R. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 4328.