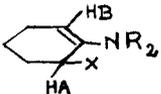


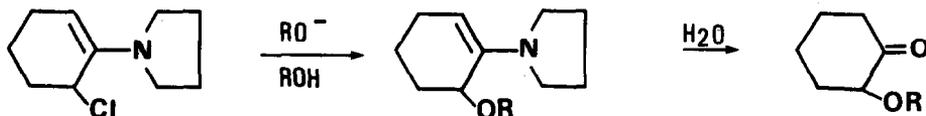


décantation. Dans le spectre Infrarouge des énamines  $\beta$  halogénées on décèle parfois (en particulier si  $X=Br$ ) une trace de composé cétonique qui pourrait être la pyrrolidino-2 cyclohexanone. Les énamines  $\beta$  halogénées Ia ( $Eb_{0,4}:53^{\circ}C$ ) et Ib ( $Eb_{0,4}:84^{\circ}C$ ) sont distillables tandis que l'énamine bromée Ic se décompose à la distillation; elles peuvent être conservées quelques jours à  $-20^{\circ}C$ . Les spectres de RMN de ces trois produits sont très semblables (mis à part le couplage  $^2J_{HF}=50Hz$  qui permet d'identifier F dans Ia) tandis que les fragmentations de masse placent Ia un peu à l'écart de Ib et Ic ( le pic M-(X) est observé pour Cl et Br).

Les caractéristiques des halogénoénamines de type  sont les suivantes:

- Ia : RMN:  $\tau_{HA}:4,88ppm, \tau_{HB}:4,31ppm$  ; IR :  $\nu_{C=C} : 1636 \text{ cm}^{-1}$  ; SM : M=169 (68% du pic de base m/e = 154)
- Ib : RMN:  $\tau_{HA}:4,63ppm, \tau_{HB}:4,35ppm$  ; IR :  $\nu_{C=C} : 1630 \text{ cm}^{-1}$  ; SM : M=185-187 (20 et 7% du pic de base m/e = 150)
- Ic : RMN:  $\tau_{HA}:4,81ppm, \tau_{HB}:4,36ppm$  ; IR :  $\nu_{C=C} : 1622 \text{ cm}^{-1}$  ; SM : M=229-231 (3% du pic de base m/e = 110)

Propriétés: il nous a semblé que ces énamines halogénées pouvaient être intéressantes du point de vue de leur réactivité vis à vis des nucléophiles et des électrophiles. En effet alors que sur les énamines non halogénées il est facile d'introduire le groupement  $Y^+$  (8), il serait avantageux de pouvoir introduire également le groupe  $Z^-$  grâce aux énamines  $\beta$  halogénées: l'halogène étant en position allylique il doit être particulièrement mobile et substituable par  $Z^-$ ; l'hydrolyse du produit de réaction doit alors conduire aux cétones substituées en  $\alpha$  par le groupement Z.



Ib

I <sub>1</sub>	R=CH <sub>3</sub>	1
I <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2
I <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3
I <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4
I <sub>5</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5

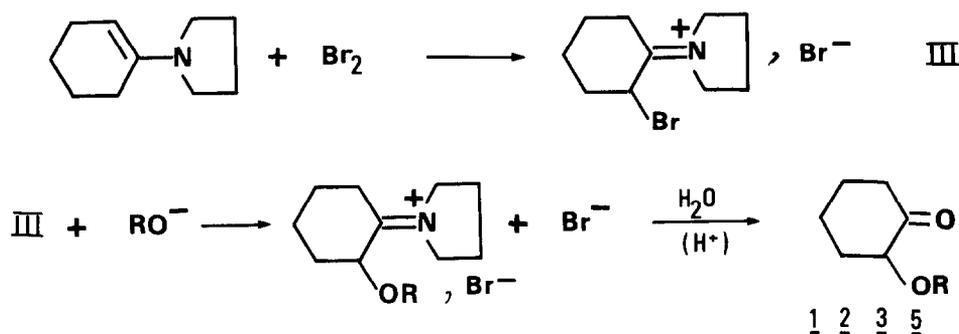
Comme nucléophile nous avons utilisé les alcoolates de sodium en présence de l'alcool correspondant (méthanol, éthanol, isopropanol, tertibutanol et phénol). L'énamine  $\beta$  chlorée Ib est traitée par 0,1 équivalent d'alcoolate dans l'alcool à reflux; après hydrolyse acide on extrait la cétone  $\alpha$  alcoxylée attendue avec un

rendement de 60%; cependant dans le cas du t.butanol le rendement est moindre (35%); pour le phénol la quantité d'alcoolate nécessaire est nettement plus grande (1 équivalent).

Dans le cas de l'isopropanol une seconde extraction à l'éther de la phase aqueuse, après l'avoir alcalinisée, a permis d'obtenir le dérivé IIb où  $A=OCH(CH_3)_2$ \* (Rdt: 20%): son spectre RMN montre les bandes caractéristiques du groupement isopropoxy ( $\tau_{CH_3}:8,95\text{ppm}(d,6H)$ ;  $\tau_H:6,28\text{ppm}(q,1H)$ ) et du groupement amine ( $\tau_{CH_2-N}:7,10\text{ppm}(t,4H)$ ); le spectre de masse montre les pics suivants:  $m/e : M = 209 : 7\%$ ;  $M-(R) = 166 : 28\%$ ;  $M-(OR) = 150 : 30\%$ ;  $M-(OR+H+H) = 149,148 : 30\%$ ;  $M-(C_6H_8OR) = 70 : 100\%$ .

Nous pensons que dans le cas du t.butanol les produits de type II prédominent car certains signaux caractéristiques ont été repérés en RMN alors que des produits éthyléniques de  $\beta$  élimination n'ont pas été décelés. Des études sont en cours actuellement pour étudier, sur l'énamine à halogène allylique, la compétition entre la substitution nucléophile de l'halogène par le groupe  $Z^-$  et l'élimination cyclopropanique qui conduit à des composés ayant la structure II; cette compétition semble en effet assez générale puisqu'on l'observe également avec les organomagnésiens (13). Nos efforts tendent à minimiser expérimentalement l'importance des produits transposés de type II.

La substitution par le groupement alcoxy a pu également être obtenue avec le bromure d'immonium  $\beta$  bromé qui résulte de la salification de la bromoénamine Ic par l'acide bromhydrique et qui, en pratique, se prépare facilement par action du brome (dans le pentane) sur l'énamine de la cyclohexanone (11). La structure de ce sel (III) à brome allylique est établie par l'existence d'un H au pied de Br (visible en RMN:  $\tau_H:4,7\text{ppm}$  dans  $CDCl_3$ ) et par la fréquence IR:  $\nu_{C=N} : 1650\text{ cm}^{-1}$ .



\*Ces compés où  $A=OR$  ont été obtenu par ailleurs à partir de IIa par contact prolongé avec l'alcool ROH (12) ( $R=CH_3$  et  $C_2H_5$ ).

Ce sel d'immonium III est traité par 1,5 équivalent d'alcoolate de sodium (ou potassium) dans l'alcool à reflux; après avoir chassé l'alcool en excès on hydrolyse en milieu acide et on extrait la cétone  $\alpha$  alcoylée attendue avec un rendement de 30% dans le cas des alcools: méthanol, éthanol, isopropanol, tertibutanol. Les composés 3 (Eb<sub>15</sub>:85°C) et 5 (Eb<sub>0,15</sub>:48°C) sont nouveaux: ils présentent les caractéristiques escomptées en RMN, IR, SM et une analyse élémentaire (C,H,O) correcte.

Comme électrophile nous avons fait réagir  $F^{\delta}ClO_3^{-\delta}$  sur l'énamine  $\beta$  fluorée Ia: ce réactif agit comme sur les énamines non halogénées (9) pour conduire, après hydrolyse, aux difluoro-2,6 cyclohexanones cis et trans déjà décrites au laboratoire (10) (l'isomère cis est prépondérant:85%).

## REFERENCES

- (1) E.Elkik et H.Assadi Far, C.R.Acad.Sci.,263, 945, (1966)
- (2) P.Duhamel, L.Duhamel et J.M.Poirier, C.R.Acad.Sci.,270, 957, (1970)
- (3) S.J.Huang et M.V.Lessard, J.Amer.Chem.Soc.,90, 2432, (1968)
- (4) L.Paul, E.Schuster et G.Hilgetag, Ber.,100, 1087, (1967)
- (5) A.J.Speziale et R.C.Freeman, J.Amer.Chem.Soc.,82, 903, (1960)
- (6) A.J.Speziale et L.R.Smith, J.Amer.Chem.Soc.,84, 1868, (1962)
- (7) a) J.Szmuszkowicz, E.Cerda, M.F.Groscopic et J.F.Zieserl, Tetrahedron Letters,  
40, 3969, (1967)  
b) J.Szmuszkowicz, D.J.Duchamp, E.Cerda, C.G.Chidester, Tetrahedron Letters,  
17, 1309, (1969)
- (8) G.Stork, A.Brizzolara, H.Landesman, J.Szmuszkowicz et R.Terrell, J.Amer.Chem.Soc.,85, 207, (1963)
- (9) R.B.Gabbard et E.V.Jensen, J.Org.Chem.,23, 1406, (1958)
- (10) J.Cantacuzène et M.Atlani, Tetrahedron,26, 2447 (1970)
- (11) R.L.Pederson, J.L.Johnson, R.P.Holysz et A.C.Ott, J.Amer.Chem.Soc.,79,  
III5, (1957)
- (12) H.H.Wasserman et M.S.Baird, Tetrahedron Letters,40, 3721, (1971)
- (13) Travaux en cours au laboratoire.