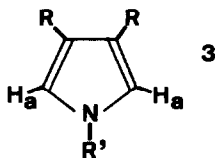




TABLEAU I



Action de Li sur R-CHBr-CH=N-R'

	R	R'	Eb°C/mmHg	3 / 4	Rdt % <sup>*</sup>	R M N H <sub>a</sub> <sup>**</sup>
3a	Et	tBu	57/0,25	95/5	32	6,37
3b	"	Et	53-4/0,8	90/10	28	6,35
3c	"	Ph-CH <sub>2</sub>	118-20/0,8	60/40	20	6,3

\* calculé par rapport à l'aldéhyde bromé 1 (6), et après simple distillation.  
(pureté du mélange 3 + 4 : 85 à 95 %).

\*\* R 12 Perkin Elmer, CCl<sub>4</sub>, TMS, δ ppm.

Les pyrroles trisubstitués 4 ont été obtenus en faisant réagir, dans l'éther à + 10°C, deux moles de chlorure d'isopropylmagnésium sur une mole d'imine α-bromée 2. On remarque la présence d'une quantité d'isomères symétriques 3, qui n'excède pas 5%. Tous les composés trisubstitués (tableau II) ont été purifiés, pour l'analyse et les déterminations physiques, par chromatographie gazeuse préparative ou par distillation à la bande tournante.

TABLEAU. II



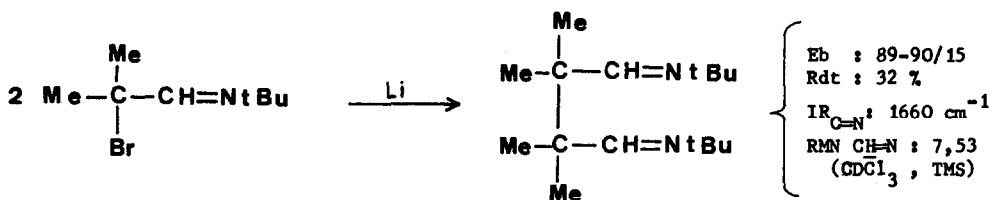
Action de iPrMgCl sur R-CHBr-CH=N-R'

	R	R'	Eb°C/mmHg	Rdt % <sup>*</sup>	I R cm <sup>-1</sup>	R M N H <sub>a</sub>   H <sub>b</sub> <sup>**</sup>
4a	Et	tBu	61-2/0,3	46	1505      780	5,7   6,37
4d	nPr	Et	62-3/0,8	51	1505      780	5,72   6,31
4e	"	iPr	64/0,15	58	1510      780	5,57   6,29
4f	"	Ph-CH <sub>2</sub>	118/0,25	36	1505 - 1495 - 780	5,79   6,28
4g	"	H	72-4/0,4		3400 - 1580 - 1505 790	5,81   6,4

\* , \*\* : voir tableau I.



Cette proposition est étayée par le fait qu'une di-imine est effectivement isolée lorsque la ramification rend impossible la cyclisation en pyrrole.



Des expériences sont actuellement en cours pour développer ces premiers résultats.

#### NOTES

- 1) J.Y. VALNOT, Thèse de 3ème cycle Rouen Mai 1971.
- 2) P. DUHAMEL, L. DUHAMEL et J.Y. VALNOT, C.R.Acad.Sci. 1970, 271C, 1471.
- 3) P. DUHAMEL, L. DUHAMEL, J.C. LE GAL et J.Y. VALNOT, Bull.Soc.Chim. 1972, 3222.
- 4) J.C. LEFFINGWELL, Chem.Abst. 1969, 41, 912896, FR I, 544602.
- 5) J. ATTENBURROW, J.Chem.Soc. 1952, 1104.
- 6) La plupart des imines  $\alpha$ -bromées **2** (1,2) sont isolables. Toutefois, d'un point de vue pratique, nous avons, en général, utilisé la solution étherée brute résultant de la condensation de l'amine primaire sur l'aldéhyde  $\alpha$ -bromé, en présence de tamis.
- 7) H. FISCHER, Org.Synthesis, Col.Vol. II, 202.
- 8) Les conditions opératoires indiquées par A.H. CORWIN et R. KRIEBLE, J.Amer.Chem.Soc. 1941, 63, 1829, conduisent au dipropyl-2,4 carbethoxy-3 pyrrole (Eb. : 137/0,35). Nous avons augmenté la température et la durée du chauffage pour obtenir **4g**.
- 9) Ce carbanion pouvant être analogue, dans le cas du magnésium, à celui de G. STORK et S. DOWD, J.Amer.Chem.Soc. 1963, 85, 2179, et, dans le cas du lithium, à celui de G. WITTIG et H. REIFF, Angew.Chem. I. Ed. 1968, 7 ; T. CUVIGNY, H. NORMANT, Bull.Soc.Chim.1970, 3976.
- 10) L.A. PAQUETTE, Principles of modern heterocyclic chemistry, W.A. BENJAMIN, New York 1968, 109.