

REACTIONS RETRODIENIQUES—IX SYNTHÈSE PAR THERMOLYSE ECLAIR ET ÉTUDE D'ÉNAMINES PRIMAIRES INSTABLES

J. L. RIPOLL,* H. LEBRUN et A. THUILLIER

ERA 391, Département de Chimie, Université de Caen, 14032 Caen, France

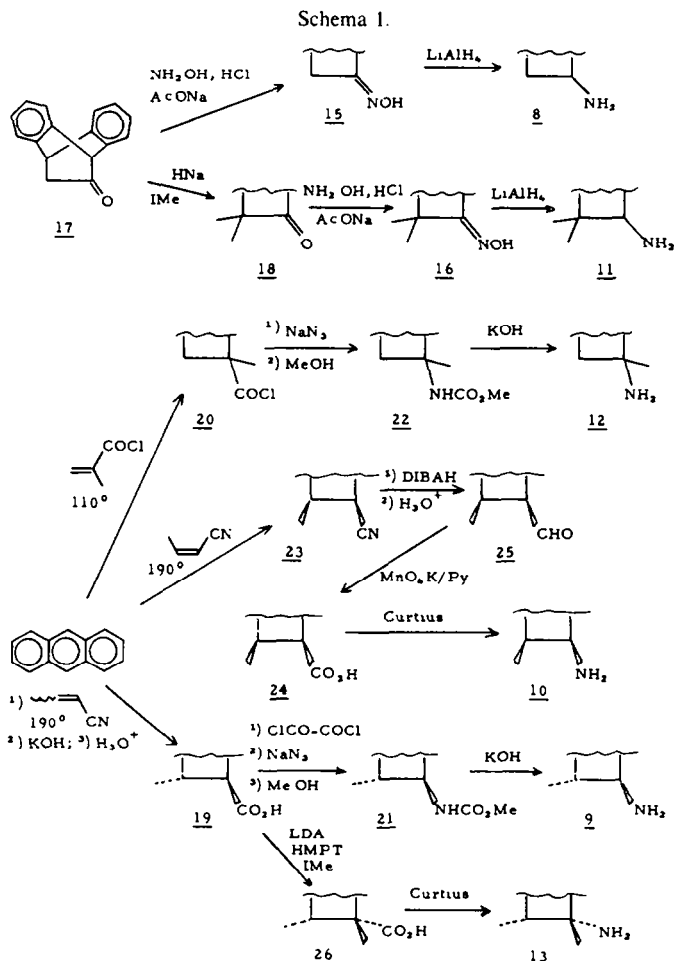
(Received in France 18 October 1979)

Abstract—Ethenamine **1** and its methyl derivatives **2-7** have been synthesized from the adducts **8-14** by a retro-Diels-Alder reaction under flash thermolytic conditions. The primary enamines **1-4** have been identified (IR, ^1H and ^{13}C NMR) in a pure state at -80° ; at the same temperature, the enamines **5-7**, less stable, are already accompanied by their tautomeric imines **33** or **34**. When warmed up to room temperature, the enamines **1-7** lead, following to their substitution, either to nitrogen heterocycles (**30, 42**) or to acyclic azadienes (**35-37, 39, 40**).

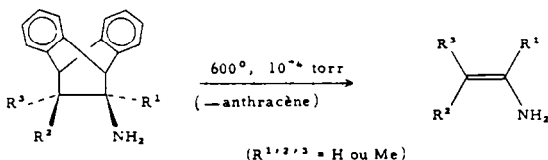
Alors que les énamines tertiaires forment une classe importante de composés,^{1,2} les énamines primaires sont restées très peu connues en raison d'un déplacement quasi-total de l'équilibre vers leur imine tautomère. En dehors du diaminomaléonitrile, produit commercial,³ certains composés, dans lesquels la forme énamine primaire se trouve stabilisée par conjugaison ou liaison hydrogène, ont été néanmoins décrits.⁴⁻⁸ Parmi les énamines primaires simples et

non stabilisées, seule a été étudiée jusqu'alors, surtout d'un point de vue théorique, l'éthénamine **1** (vinylamine) premier terme de la série,⁹⁻¹³ expérimentalement, la présence de **1** a été mise en évidence, en phase gazeuse par spectrométrie de microondes, dans les produits de craquage de l'éthylamine.¹⁴

La réaction, thermique et stéréospécifique, de rétro-Diels-Alder, récemment appliquée en thermolyse



éclair à la synthèse d'énols thermodynamiquement instables (partie VII de cette série¹⁵) étant particulièrement susceptible de conduire à ces énamines primaires instables, nous avons utilisé cette méthode pour la synthèse, rapportée ici, de l'éthénamine **1** $\text{CH}_2=\text{CHNH}_2$ et de ses dérivés méthylés **2-7** (Schema 1) dont nous présentons également les spectres et l'évolution chimique (publication préliminaire¹⁶).

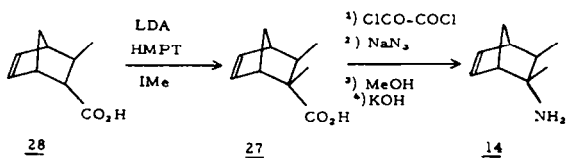


Synthèse et thermolyse des amines primaires **8-14**

Les oximes **15**¹⁷ et **16** des cétones **17**¹⁷ et **18**¹⁸ ont été réduites par l'hydruure de lithium aluminium pour donner les amines primaires **8**^{17,19} et **11** L'acide **19** et le chlorure d'acide **20** ont été obtenus à partir de l'anthracène par réaction de Diels-Alder et convertis par dégradation de Curtius, via les carbamates **21** et **22**, en les amines **9**¹⁹ et **12**¹⁹.

L'acide (*Z*) **24** a été synthétisé à partir du nitrile **23**, via l'aldéhyde **25** [l'hydrolyse directe de **23** ne conduisant qu'à l'acide (*E*)-**19**], et converti par dégradation de Curtius en l'amine **10**.

L'acide **26**, n'ayant pu être directement obtenu par réaction de Diels-Alder en raison de son encombrement stérique, a été préparé par méthylation²⁰⁻²² de l'acide **19** puis dégradé en l'amine **13**.



L'effet stérique dû au méthyle de **19** conduisant au seul acide (*Z*)-**26**, nous avons préparé l'acide de configuration (*E*)-**27** en méthylant sélectivement en exo le dérivé bicyclo [2.2.1] heptanique **28** puis converti **27**, par réaction de Curtius, en l'amine **14**.

Les amines primaires **8-14** conduisent, par thermolyse éclair à 600°, aux énamines primaires **1-7**. La stabilité relative de ces énamines (**4** > **3** > **2** > **1** >> **6** ≈ **7** > **5**), évaluée par RMN en solution, est très apparentée à celle des énols correspondants;¹⁵ les énamines **1-4**, non substituées sur le carbone portant l'azote, ont été caractérisées à l'état pur à environ -80°; leur stabilité, beaucoup plus grande que celle des énamines **5-7**, est encore accrue par la substitution de groupes méthyle [l'effet attracteur de l'azote sur le méthyle (*Z*)^{23,24} étant responsable de la plus grande stabilité de **3** par rapport à **2**]; la faible stabilité des énamines **5-7**, toujours observées accompagnées de leur imine tautomère, est également relativement augmentée par la substitution de méthyles.

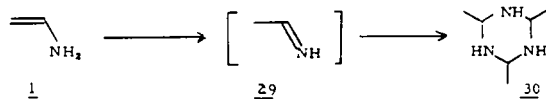
Les spectres de RMN ¹H et ¹³C des énamines **1-7**, rassemblés dans le Tableau 1, présentent bien les attendues par comparaison avec les énamines tertiaires²⁵⁻²⁸ et les énols¹⁵ correspondants; les

remarques concernant les couplages et effets de substituants de ces énols s'appliquent de la même façon ici (voir Ref. 15), on notera en outre que le carbone C² de l'énamine (*Z*)-**3** résonne à champ plus fort que chez son isomère (*E*)-**2** contrairement à ce qui a été observé²⁹ chez des énamines tertiaires plus encombrées stériquement [les constantes de couplage de **1** ont été déterminées sans ambiguïté sur l'énamine *N,N*-dideutériée; les spectres du ¹³C des énamines **6** et **7** n'ont pu être obtenus (voir Partie Expérimentale)].

L'éthénamine **1** montre bien dans son spectre IR, enregistré en film solide à -196°, les vibrations caractéristiques à 1650 (C=C), 1600, 3315 et 3390 cm⁻¹ (NH₂); les spectres des énamines substituées présentent ces bandes aux valeurs moyennes de 1650, 1605, 3225 et 3325 cm⁻¹ pour **5-7** (film solide, -196°) et 1665, 1600, 3390 et 3475 cm⁻¹ pour **2-4** (solution CCl₄, 25°) (à -196°, les absorptions à ~3200-3400 cm⁻¹ sont partiellement confondues en une seule bande large).

Evolution chimique des énamines **1-7**

D'une façon générale, les énamines **1-7**, très réactives, évoluent spontanément, entre -100 et +25°, pour conduire à des composés relativement stables; les imines tautomères, dont la formation est généralement la première étape de cette évolution, ont été transitoirement mises en évidence uniquement dans le cas des énamines **5-7**, en raison de leur très basse température de tautomérisation (< -100°).



L'éthénamine **1** conduit uniquement dès -50°, par trimérisation de l'imine tautomère **29**, à l'hexahydrotriazine **30**³⁰ (une trimérisation analogue de la méthylimine $\text{CH}_2=\text{N}-\text{CH}_3$ a été récemment observée³¹); par contre, les énamines primaires substituées **2-7** réagissent avec élimination d'ammoniac sur leurs imines tautomères (**31-34**) pour conduire aux azadiènes acycliques **35**³², **36**³³, **37**³⁴, **38-40**.

Alors que les azadiènes peu stables **39** et **40** sont respectivement formés à partir des énamines **6** et **7**, les énamines **2** et **3** ont conduit au même mélange d'azadiènes plus stables conjugué **35** (2 isomères) et déconjugué **36** (des équilibres énamine ⇌ allylamine étant connus,³⁵ un tel équilibre **2** ou **3** → **41** ⇌ **2** + **3** pourrait ici expliquer leur formation).

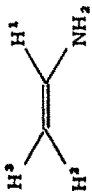

L'azadiène stable **37**, produit final d'évolution de l'énamine **4**, est également quantitativement obtenu avec élimination d'eau par condensation de **4** sur une matrice d'isobutyraldéhyde.

L'azadiène **38**, plus réactif en raison de la présence d'un méthylène terminal, n'est pas mis en évidence, le seul composé isolé étant la tétrahydropyrimidine **42**,³⁶ produit de cycloaddition [4 + 2] de **38** sur l'imine **33** (de telles cycloadditions d'un azabutadiène, s'effectuant à température ambiante, ont été récemment décrites³⁷).

PARTIE EXPERIMENTALE

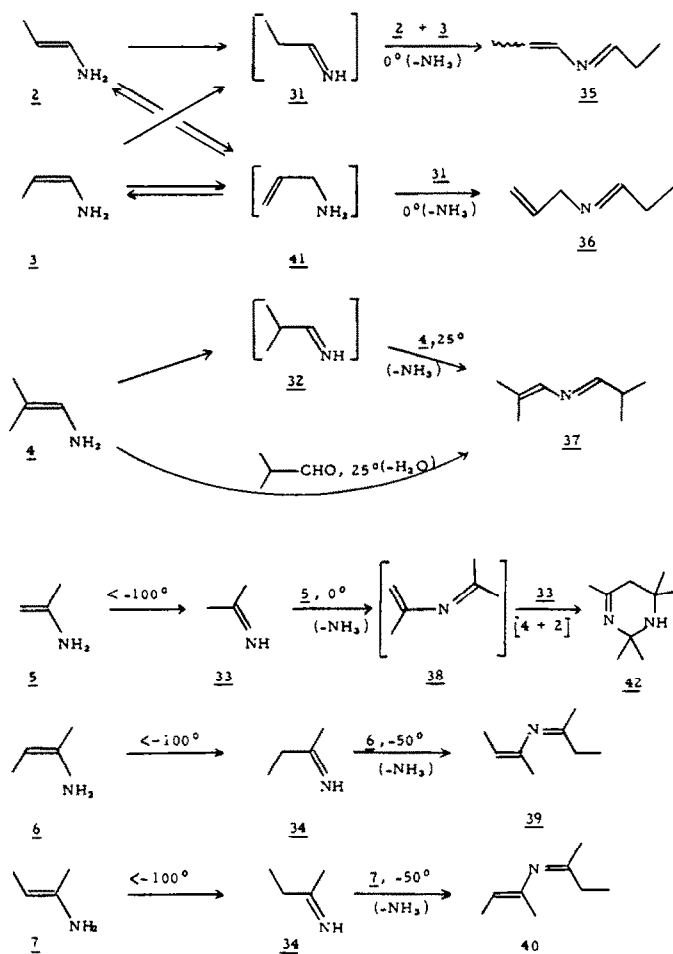
Tous les composés nouveaux isolés ont donné des analyses élémentaires ou des spectres de masse en accord avec leur

Tableau I. Spectres de RMN ^1H et ^{13}C des énamines primaires 1-7

Enamine												
	δ_{H^a}	δ_{H^b}	δ_{NH_2}	$J_{\text{H}^a\text{H}^b}$	$J_{\text{H}^a\text{H}^c}$	$J_{\text{H}^b\text{H}^c}$	$J_{\text{H}^a\text{NH}_2}$	δ_{C^1}	δ_{C^2}	δ_{C^3}	δ_{C^4}	δ_{C^5}
<u>1</u> (b)	6,08	3,89	3,34*	16,5	8	~ 0	~ 0	139,14	84,33			
<u>2</u> (a)	6,09	4,79	3,09	13	(1,5)	(6,5)	8,5	131,74	99,26			(15,05)
<u>3</u> (a)	6,00	(1,55)	3,18*	(1,5)	10	(7)	(7)	130,48	96,29			(9,47)
<u>4</u> (a)	5,74	(1,52) ou (1,60)	2,40*	($\sim 1,5$)	($\sim 1,5$)			124,75	105,52			(14,93) (22,46)
<u>5</u> (b)	(1,69)	3,55 ou 3,35	3,82	(~ 0)	(~ 0)	~ 0	~ 0	147,28	82,87			(21,79)
<u>6</u> (b)	(1,62)	(1,52)	2,98	(~ 0)	(~ 0)	(7)	(7)					
<u>7</u> (b)	(1,58)	4,28	2,96	(~ 0)	(~ 0)	(7)	(7)					

(a) : spectres enregistrés à -50° dans CDCl_3 ; (b) : spectres à -80° dans CFCl_3 (^1H) ou CD_2Cl_2 (^{13}C) ; les chiffres entre parenthèses correspondent à des méthyles ; * : pic élargi sans couplage mesurable.

Schema 2.



formule moléculaire; les composés déjà décrits ont été identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques; dans les spectres de RMN, les δ sont exprimés en ppm par rapport à SiMe_4 référence interne et les J en Hz; les bandes IR sont données en cm^{-1} .

Hydroxyimino-11 éthano-9,10-dihydro-9,10 anthracène (15) et diméthyl-12,12 hydroxyimino-11 éthano-9,10 dihydro-9,10-anthracène (16).

Les oximes **15**¹⁷ et **16** ont été préparées à partir des cétones décrites correspondantes **17**¹⁷ et **18**.¹⁸ **15**: F 219°; δ (CDCl_3): 2,61 (d, 2 H, J: 2,7); 4,47 (t, 1 H, J: 2,7); 4,88 (s, 1 H); 7,18 (m, 8 H); IR (KBr): 1655 (C=N). **16**: F 225°; δ (CDCl_3): 0,94 (s, 6 H); 3,90 (s, 1 H); 5,89 (s, 1 H); 7,25 (m, 8 H); IR (KBr): 1665 (C=N).

Amino-11 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène 8

Un mélange d'oxime **15** (5 g) et d'hydruure de lithium aluminium (2,5 g) est agité 48 hr à reflux dans 70 ml d'éther anhydre. Après refroidissement, addition d'acétate d'éthyle (50 ml) puis d'eau (5 ml), le résidu est filtré, lavé à l'éther puis extrait 24 hr par l'éther au Soxhlet. Les phases étherées sont rassemblées et extraites par l'acide chlorhydrique à 10%. La solution aqueuse est lavée à l'éther, neutralisée puis extraite 3 fois à l'éther. Après séchage et évaporation de la phase étherée, on obtient 2,8 g (60%) d'amine **8** identique à celle déjà décrite^{17,19} (les tentatives de recristallisation de **8** et des autres amines décrites ci-après ne conduisant qu'à des produits huileux impurs, ces amines seront systématiquement utilisées telles quelles).

N,N-Didéutéroamino-11 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène 8'

1 g d'amine **8** en solution dans 50 ml d'éther est agité quelques instants successivement avec 20 ml de D_2O à 80, 90 et 98°; après séchage et évaporation on recueille 1 g (100%) d'amine deutérée **8'** ne montrant plus la présence du pic amine en RMN ^1H .

Amino-11 diméthyl-12,12 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène 11

En opérant selon la méthode ci-dessus à partir de 5 g d'oxime **16**, on obtient 3,17 g (67%) d'amine **11**; F 94°; δ (CDCl_3): 0,68 (s, 3 H); 0,80 (s, 3 H); 1,22 (s, 2 H amine); 2,80 (d, 2 H, J: 2,7); 3,69 (s, 1 H); 4,07 (d, 1 H, J: 2,7) 7,18 (m, 8 H); IR (KBr): 1590, 3260 et 3350 (NH_2).

(E)-Carboxy-11 méthyl-12 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène 19

Une solution de 5 g d'anthracène et 3 ml de crotononitrile [mélange commercial(Z)-(E)1/1], dans 100 ml de xylène, est agitée 72 hr à 190° en autoclave. Après 24 hr à 25° et filtration de l'excès d'anthracène, le filtrat est évaporé et le résidu directement additionné de 3 g de potasse et de 100 ml d'éthanol à 50%. Après 24 hr de reflux et refroidissement on neutralise par HCl 50%. L'éthanol est évaporé et le résidu insoluble dans l'eau est filtré, lavé, séché et recristallisé (benzène/pentane); on isole 3,6 g (48%) d'acide **19**; F 115°; δ (CDCl_3): 0,90 (d, 3 H, J: 6,5); 2,25 (d, 1 H, J: 2,0); 2,33 (d \times quart, 1 H, J: 1,7 et 6,5); 3,97 (d, 1 H, J: 2,0); 4,57 (d, 1 H, J: 1,7); 7,17 (m, 8 H); 10,53 (1 H acide); IR (KBr): 1700 (C=O).

(E)-N-(Méthyl-12 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracényl-11) carbamate de méthyle **21**

5 g d'acide **19** et 7 ml de chlorure d'oxalyle dans 100 ml de benzène sont agités sous azote 18 hr à température ordinaire; après évaporation du solvant on ajoute 50 ml d'acétone puis, après refroidissement à 0°, 3 g d'azoture de sodium en solution dans 12 ml d'eau. Après 1 hr d'agitation puis dilution par 150 ml d'eau, le précipité d'azide formé est filtré, séché 12 hr sur P₂O₅ et directement redissous dans 100 ml de méthanol. Après 24 hr de reflux, on isole par évaporation et recristallisation dans le méthanol 4,7 g de méthyl carbamate **21** (85 %); F 161°; δ (CDCl₃): 0,88 (d, 3 H, J: 6,5); 1,42 (m, 1 H); 3,50 (m, 1 H); 3,57 (s, 3 H); 3,86 (d, 1 H, J: 2,2); 4,20 (d, 1 H, J: 2,6); 4,29 (m, 1 H); 7,12 (m, 8 H); IR (KBr): 1680 (C=O), 3260 (NH).

(E)-Amino-11 méthyl-12 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène **9**

5,5 g de carbamate **21** et 5 g de potasse sont refluxés sous azote pendant 72 hr dans 100 ml d'éthanol à 95%. Après refroidissement et dilution par 150 ml d'eau on extrait à l'éther; la solution étherée est lavée puis extraite par HCl 10%. Le chlorhydrate en solution aqueuse est lavé à l'éther puis reprécipité par une solution de soude à 20%; après extraction à l'éther, séchage et évaporation, on isole 3,75 g (85%) d'amine **9**; F 114°; δ (CDCl₃): 0,91 (d, 3 H, J: 6,5); 1,22 (s, 2 H amine); 1,35 (m, 1 H); 2,63 (dd, 1 H, J: 4,0 et 2,8); 3,90 (d, 1 H, J: 2,2); 4,01 (d, 1 H, J: 2,8); 7,21 (m, 8 H); IR (KBr): 1605, ~3400 (large) (NH₂).

Chloroformyl-11 méthyl-11 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène **20**

5 g d'anthracène et 3 g de chlorure de méthacryle sont refluxés 24 hr dans 60 ml de toluène. Après refroidissement et filtration de l'anthracène en excès, on évapore la solution pour obtenir 6,3 g (80%) de chlorure d'acide **20**, δ (CDCl₃): 1,16 (s, 3 H); 1,44 (dd, 1 H, J: 13 et 3); 2,67 (dd, 1 H, J: 13 et 3); 4,18 (t, 1 H, J: 3); 4,43 (s, 1 H); 7,12 (m, 8 H).

N-(Méthyl-11 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracényl-11) carbamate de méthyle **22**

Préparé comme ci-dessus à partir de 5 g de **20**: on isole 4 g (77%) de carbamate **22**; F 159°; δ (CDCl₃): 1,24 (s, 3 H); 1,72 (~d, 2 H, J: 2,8); 3,45 (s, 3 H); 4,11 (~t, 1 H, J: 2,8); 4,50 (s, 1 H); 4,55 (s, 1 H) 7,06 (m, 8 H); IR (KBr): 1690 (C=O), 3335 (NH).

Amino-11 méthyl-11 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène **12**

A partir du carbamate précédent (4 g) on obtient selon la méthode habituelle 2,9 g (90%) d'amine **12**; F 98°; δ (CDCl₃): 0,98 (s, 3 H); 1,36 (2 H amine); 1,60 (~d, 1 H, J: 2,7); 1,70 (~d, 1 H, J: 2,7); 3,78 (s, 1 H); 4,16 (~t, 1 H, J: 2,7); 7,11 (m, 8 H); IR (KBr): 1610, ~3250 (large) (NH₂).

(Z)-Cyano-11 méthyl-12 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène **23**

Une solution de 5 g d'anthracène et 3 ml de (Z)-crotononitrile [obtenu par distillation du mélange commercial (Z) + (E)] dans 100 ml de xylène est portée 72 hr à 190° en autoclave. Après refroidissement à -25° (24 hr) puis filtration et évaporation du solvant, le résidu, recristallisé dans EtOH, fournit 5,1 g (74%) de nitrile **23**; F 174°; δ (CDCl₃): 0,98 (d, 3 H, J: 7); 2,28 (m, 1 H); 3,1 (dd, 1 H, J: 10 et 3); 4,02 (d, 1 H, J: 2); 4,41 (d, 1 H, J: 3); 7,19 (m, 8 H); IR (KBr): 2230 (C≡N) [synthèse de l'isomère (E), voir ref. 38].

(Z)-Formyl-11 méthyl-12 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène **25**

A 1 g de **23** en solution dans 20 ml de toluène, on ajoute 1 g d'hydruure de diisobutylaluminium en solution dans 5 ml d'hexane. Après 1 hr de réaction à 20° puis hydrolyse 1 hr à 0° avec 5 ml d'HCl 1 M, on décante, lave, sèche puis évapore la phase organique: l'aldéhyde **25** ainsi obtenu (0,96 g, 95%) s'isomérisant rapidement à température ordinaire, on le conserve à -25° et l'utilise sans purification ultérieure. δ (CDCl₃): 0,86 (d, 3 H, J: 7); 2,38 (m, 1 H); 2,61 (m, 1 H); 4,02 (d,

1 H, J: 2); 4,46 (d, 1 H, J: 2); 7,12 (m, 8 H); 9,25 (d, 1 H, J: 4); la trop rapide isomérisation de **25** n'a pas permis l'enregistrement de son spectre IR.

(Z)-Carboxy-11 méthyl-12 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène **24**

A 1 g d'aldéhyde **25** dans 5 ml de pyridine sont ajoutés lentement à 0° 1,2 g de permanganate de potassium en solution dans le mélange pyridine (16 ml)-eau (8 ml). Après 2 hr à 0°, la solution est neutralisée par HCl 5% puis extraite par l'éther en continu pendant 24 hr. La phase organique est débarrassée des peroxydes formés par lavage avec une solution aqueuse de sulfate ferreux-hydrogénosulfate de sodium, séchée et évaporée: on isole ainsi 0,58 g (54%) d'acide **24**; F 119°; δ (CDCl₃): 0,78 (d, 3 H, J: 6,5); 2,54 (m, 1 H); 2,71 (m, 1 H); 4,02 (d, 1 H, J: 2,5); 4,41 (d, 1 H, J: 2); 7,12 (m, 8 H); 10,03 (s, 1 H); IR (KBr): 1695 (C=O).

(Z)-Amino-11 méthyl-12 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène **10**

La dégradation de Curtius de l'acide **24**, effectuée selon la méthode déjà décrite ci-dessus en série (E) (**19** → **9**) conduit avec un Rdt de 71% à l'amine **10**; F 112°; δ (CDCl₃): 0,71 (d, 3 H, J: 7,5); 1,26 (2 H amine); 2,13 (m, 1 H); 3,29 (dd, 1 H, J: 9 et 3); 3,91 (d, 1 H, J: 2); 4,14 (d, 1 H, J: 3); 7,11 (m, 8 H); IR (KBr): 1610, 3220 (NH₂).

(E)-Carboxy-11 diméthyl-11, 12 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène **26**

A 8 g de diisopropylamine en solution dans 40 ml de THF on ajoute successivement à environ -10°: 54 ml de butyllithium 1,7M dans l'hexane, 9,9 g d'acide **19** en solution dans 30 ml de THF et 8 ml d'hexaméthylphosphoramidate. Après 2 hr à 0°, la solution devenue limpide est additionnée de 6 g d'iodeure de méthyle en maintenant la température à 0°, puis laissée se réchauffer lentement (24 hr). Après hydrolyse à 0° par l'acide chlorhydrique à 10% et extraction à l'éther, on purifie l'acide obtenu par passage en milieu aqueux basique et reprécipitation; on obtient ainsi 7,9 g (76%) d'acide **26**; F 127°; δ (CDCl₃): 0,80 (d, 3 H, J: 7); 0,92 (s, 3 H); 2,66 (m, 1 H); 3,96 (d, 1 H, J: 2); 4,40 (s, 1 H); 7,24 (m, 8 H); 10,90 (1 H acide); IR (KBr): 1700 (C=O).

(E)-Amino-11 diméthyl-11, 12 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène **13**

5 g d'acide **26** sont traités selon la méthode décrite précédemment (dégradation de Curtius, séquence **19** → **9**), on isole ainsi l'amine **13** (Rdt 49%); F 128°; δ (CDCl₃): 0,79 (d, 3 H, J: 6,5); 0,81 (s, 3 H); 1,02 (2 H amine); 1,61 (d × q, 1 H, J: 6,5 et 2); 3,74 (s, 1 H); 3,87 (d, 1 H, J: 2); 7,13 (m, 8 H); IR (KBr): 1605 ~ 3330 (large) (NH₂).

Endo-carboxy-2 exo-méthyl-3 bicyclo [2.2.1] heptène-5 **28**

Par condensation de 31 g de chlorure de crotonyle sur 20 g de cyclopentadiène dans 50 ml d'éther, on obtient après 4 jours à température ordinaire et hydrolyse 45 g (97%) d'adduit **28**³⁹; F 56°; δ (CDCl₃): 1,20 (d, 3 H, J: 7); 1,30-3,30 (6 H); 6,18 (m, 2 H); 11,7 (1 H acide); IR (KBr): 1698 (C=O).

Endo-carboxy-2 méthyl-2 exo-méthyl-3 bicyclo [2.2.1] heptène-5 **27**

La méthylation de l'acide **28** (5 g) selon la méthode ci-dessus conduit à 3,6 g d'acide **27** (65%); F 88°; δ (CDCl₃): 1,04 (d, 3 H, J: 7); 1,30 (s, 3 H); 1,40-3,25 (5 H); 6,16 (m, 2 H); 12,0 (1 H acide); IR (KBr) 1690 (C=O).

Endo-amino-2 méthyl-2 exo-méthyl-3 bicyclo [2.2.1] heptène-5 **14**

La dégradation de Curtius de l'acide **27**, effectuée selon la méthode habituelle, fournit l'amine **14** (huile jaune clair, Rdt: 43%); δ (CDCl₃): 1,14 (d, 3 H, J: 7); 1,23 (s, 3 H); 2,02 (2 H amine); 1,30-2,60 (5 H); 6,28 (2 H); IR (CCl₄): 1600, 3360, 3430 (NH₂).

Obtention et évolution des énamines 1-7

Les amines **8-14** ont été thermolysées à 600° sous 10^{-4} torr selon la technique décrite,¹⁸ les rendements de thermolyse sont de l'ordre de 70%.

Les échantillons d'énamines destinés à la RMN du proton ont été généralement obtenus en piégeant sur une matrice de CFCl_3 ou CDCl_3 (0,3 ml) les produits de thermolyse (après séparation de l'anthracène) de 100 mg d'amine correspondante et les spectres immédiatement enregistrés à -80 ou -50° sur un spectromètre Varian A60D; pour les spectres du ^{13}C , les produits de thermolyse de 500 mg d'amine sont piégés sur CD_2Cl_2 ou CDCl_3 (1 ml) et les spectres enregistrés sur Brucker WP 60; les énamines dont les spectres infrarouges sont donnés en tant que "film solide à -196°" ont été obtenues par thermolyse de 10 mg d'amine correspondante et piégées sur une lame de NaCl maintenue sous vide à -196° dans un cryostat Air Liquide monté à l'extrémité du four de thermolyse; les spectres ont été directement enregistrés sur spectromètre PE 157 G (voir ref 40 pour la description d'un appareillage similaire); les spectres en solution (~0,1 M dans CCl_4 , obtenues comme pour la RMN du proton) ont été rapidement enregistrés à température ordinaire sur spectromètre PE 225; seules sont mentionnées les bandes fortes et moyennes. Les données spectrales et l'évolution chimique sont précisées ci-dessous pour chacune des énamines 1-7 ainsi obtenues (spectres de RMN de 1-7, voir Tableau 1).

Ethénamine 1

IR (film solide, -196°): 800, 985, 1060, 1275, 1300, 1355, 1435, 1600, 1650, 3050, 3200-3400. L'énamine **1** est totalement convertie par réchauffement à 25° en l'hexahydrotriazine **30**, identique à un échantillon préparé selon la méthode décrite.³⁰

N,N-Didéutéroéthénamine 1'

RMN ^1H : δ (CFCl_3): 3,63, 3,89 et 6,08 (3H ABX) (spectre à -80°).

(E)-Propénamine 2

IR (CCl_4 , 25°): 1110, 1200, 1375, 1455, 1605, 1680, 2930, 2980, 3050, 3380, 3470.

Après 2 hr à 25°, l'énamine **2** est entièrement convertie en un mélange de deux composés séparables par CPV (colonne DC 550, 80°); on isole ainsi dans l'ordre de rétention croissante: (a) l'aza-4 heptadiène-1,4 **36**; δ (CDCl_3): 1,03 (3 H); 2,24 (2 H); 3,90 (2 H); 4,81-5,23 (2 H); 5,58-6,26 (1 H); 7,60 (1 H); IR (CCl_4): 1640 (C=C), 1665 (C=N); identique à un échantillon authentique préparé selon ref 33; (b) l'aza-4 heptadiène-2,4 **35**; δ (CDCl_3): 1,15 (3 H); 1,74 (3 H); 2,35 (2 H); 5,23 (1 H); 6,46 (1 H); 7,62 (1 H); IR (CCl_4): 1620 (C=C), 1650 (C=N) (la complexité des différents signaux du spectre de RMN, identique à celui du composé **35** obtenu à partir de l'énamine **3**, suggère que le même mélange d'isomères, non séparé par CPV, est isolé dans les deux cas).

(Z)-Propénamine 3

IR (CCl_4 , 25°): 1280, 1440, 1610, 1680, 2920, 2960, 3040, 3385, 3465.

Par réchauffement à 25°, l'énamine **3** est entièrement convertie au bout de 1 hr en un mélange des deux composés **35** et **36** déjà obtenus à partir de l'énamine **2**.

Méthyl-2 propénamine 4

IR (CCl_4 , 25°): 1170, 1375, 1450, 1605, 1685, 2920, 2960, 3060, 3380, 3460.

L'énamine **4** est totalement convertie avec élimination d'ammoniac (a), (b) ou d'eau (c) en l'azadiène **37**: (a) par abandon à 25° une semaine d'une solution de **4**; (b) immédiatement, lors des tentatives de purification de **4** par CPV; (c) par piégeage de **4** sur une matrice d'isobutyraldéhyde puis réchauffement à 25°. Le composé **37**, purifié par CPV (colonne DC 550, 100°) est identique à un échantillon préparé selon ref. 34; δ (CDCl_3): 1,08 (6 H); 1,72 (3 H); 1,89 (3 H); 2,45 (1 H); 6,23 (1 H); 7,36 (1 H).

Propénamine-2 5

IR (film solide, -196°): 1130, 1340, 1370, 1400, 1600, 1655, 2915, 2950, 2980, 3040, 3200-3400 (spectre montrant en outre à 1700 cm^{-1} une bande faible, attribuable à la *propanimine-2* **33**).

En dehors de **5**, on observe dans les spectres de RMN à -80° la présence prépondérante de l'imine **33** (proportions **5**: 15% - **33**: 85%); δ ^1H (CFCl_3): 1,96 (s, 6 H) et 8,88 (s large, 1 H); δ ^{13}C (CD_2Cl_2): 28,47 et 179,70.

Par réchauffement à 25°, le mélange **5-33** est entièrement converti en un composé unique caractérisé comme la tétrahydropyrimidine **42** par comparaison avec un échantillon authentique préparé selon ref. 36.

(Z)-Butène-2 amine-2 6

IR (film solide, -196°): 1110, 1245, 1400, 1610, 1650, 2910, 2965, 3060, 3200-3400 (spectre montrant une bande à 1680 cm^{-1} due à la *butanimine-2* **34**). RMN ^1H (CFCl_3 , -80°): pics de **34** non discernables de ceux des autres produits d'évolution; RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 , -80°): mélange **6** + **34** + produits d'évolution, signaux non attribuables avec certitude [bien que la stabilité de **6** soit supérieure à celle de l'énamine **5** (proportion de **6** dans le spectre ^1H à -80°: \approx 70%), l'évolution rapide de l'imine **34**, qui a lieu à température beaucoup plus basse que celle de **33**, rend difficile l'interprétation des spectres].

Après 15 min à 0°, le mélange **6-34** est entièrement transformé en un mélange de produits d'évolution dans lequel on peut isoler par CPV le (*Z*)-diméthyl-3,5 aza-4-heptadiène-2,4 **39**; δ (CDCl_3): 1,11 (3 H); 1,13 (3 H); 1,60 (3 H); 1,65 (3 H); 2,08 (2 H); 4,40 (1 H); IR (CCl_4): 1620 (C=C), 1650 (C=N). L'azadiène **39** est peu stable et se transforme rapidement en un mélange de produits non identifiés.

(E)-Butène-2 amine-2 7

IR (film solide, -196°): 1030, 1110, 1215, 1400, 1435, 1600, 1650, 2915, 2970, 3200-3400 (plus bande à 1680 cm^{-1} due à l'imine **34**). RMN ^1H et ^{13}C (-80°): comme en série (*Z*) (voir ci-dessus), seuls ont été attribués sans ambiguïté, en dehors de ceux du cyclopentadiène, les pics ^1H de l'énamine **7**. Le spectre, réévalué immédiatement après réchauffement à 0°, montre les signaux à 1,11 (3 H); 1,14 (3 H); 1,73 (3 H); 1,83 (3 H); 2,27 (2 H) et 5,74 (1 H); correspondant au (*E*)-diméthyl-3,5 aza-4 heptadiène-2,4 **40**. Les essais de purification de **40** par CPV ont été négatifs.

Remerciements—Nous remercions le Professeur A. Lablache-Combiere et le Dr J. M. Denis (Lille) dans le laboratoire desquels ont été enregistrés les spectres IR en cryostat.

BIBLIOGRAPHIE

- A. G. Cook, *Enamines*. Dekker, New York (1969).
- M. E. Kuehne, *Synthesis* 510 (1970).
- Y. Ohtsuka, *J. Org. Chem.* **43**, 3231 (1978), et réfs citées.
- M. Cariou, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1829 (1976).
- M. Bremond, G. J. Martin et M. Cariou, *Org. Magn. Res.* **11**, 433 (1978).
- W. Krabbe, A. Seher et E. Polzin, *Ber.* **74**, 1892 (1941).
- U. Schmidt et E. Öhler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **16**, 327 (1977).
- H. J. Jakobsen, E. H. Larsen, P. Madsen et S. O. Lawesson, *Arkiv Kemi* **24**, 519 (1965).
- J. Teyssyre, J. Arriau, A. Dargelos, J. Elguero et A. R. Katritzky, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **85**, 39 (1976).
- R. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **61**, 1418 (1978).
- J. Teyssyre, J. Arriau, A. Dargelos et J. Elguero, *J. Chim. Phys.* **72**, 303 (1975).
- K. Müller et L. D. Brown, *Helv. Chim. Acta* **61**, 1407 (1978).
- R. T. C. Brownlee, J. Munday, R. D. Topsom et A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **69**, 349 (1973).

- ¹⁴F. J. Lovas et F. O. Clark, *J. Chem. Phys.* **62**, 1925 (1975).
¹⁵J. L. Ripoll, *Nouv. J. Chim.* **3**, 195 (1979).
¹⁶J. L. Ripoll, H. Lebrun et A. Thuillier, *Tetrahedron Lett.* 463 (1978).
¹⁷S. Wawzonek et J. V. Hallum, *J. Org. Chem.* **18**, 288 (1953).
¹⁸J. L. Ripoll et A. Thuillier, *Tetrahedron* **33**, 1333 (1977).
¹⁹W. E. Noland, H. I. Freeman et M. S. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 188 (1956).
²⁰P. L. Greger, *Org. Synth.* **50**, 58 (1970).
²¹P. E. Pfeffer et L. S. Silbert, *J. Org. Chem.* **35**, 262 (1970).
²²Y. Jenkitkasemwong, Y. Thebtaranonth et N. Wajirum, *Tetrahedron Lett.* 1615 (1979).
²³N. D. Epiotis, D. Bjorkquist, L. Bjorkquist et S. Sarkanen, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7558 (1973).
²⁴J. Huet, *Tetrahedron* **34**, 2473 (1978).
²⁵J. Sauer et H. Prahl, *Tetrahedron Lett.* 2863 (1966).
²⁶A. Kiennemann et R. Kieffer, *J. Organomet. Chem.* **60**, 255 (1973).
²⁷P. L. F. Chang et D. C. Dittmer, *J. Org. Chem.* **34**, 2791 (1969).
²⁸M. G. Ahmed et P. W. Hickmott, *J. Chem. Soc. Perkin II* 838 (1977).
²⁹R. Stradi, P. Trimarco et A. Vigevani, *J. Chem. Soc. Perkin I* (1978).
³⁰W. E. Hull, B. D. Sykes et B. M. Babior, *J. Org. Chem.* **38**, 2931 (1973).
³¹R. Srinivasan, J. Studebaker et K. H. Brown, *Tetrahedron Lett.* 1955 (1979).
³²B. A. Kazanskii, G. Y. Kondrat'eva, Y. S. Dol'skaya, V. A. Petukhov, I. P. Yakovlev et B. V. Lopatin, *Zh. Org. Khim.* **6**, 2197 (1970).
³³R. Tiollais, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 708 (1947).
³⁴R. H. Hasek, E. U. Elam et J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **26** 1822 (1961).
³⁵S. J. Martinez et J. A. Joule, *Tetrahedron* **34**, 3027 (1978).
³⁶R. B. Bradbury, N. C. Hancox et H. H. Hatt, *J. Chem. Soc.* 1394 (1947).
³⁷Y. Nomura, Y. Takeuchi, S. Tomoda et M. M. Ito, *Chem. Lett.* 187 (1979).
³⁸E. Vowinkel et J. Bartel, *Ber.* **107**, 1221 (1974).
³⁹A. I. Konovalov, G. I. Kamasheva et M. P. Loskutov, *Zh. Org. Khim.* **9**, 2048 (1973).
⁴⁰R. Bloch, R. A. Marty et P. de Mayo, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2031 (1972).