

HYDROBORATION D'AMINES INSATUREES—IV

HYDROBORATION-ALKYLATION DE PROPARGYLAMINES PAR DES DIALKYLBORANES MIXTES

J. L. TORREGROSA, M. BABOULENE, V. SPEZIALE et A. LATTES*

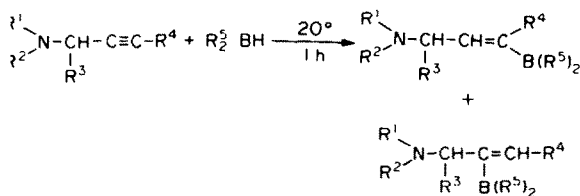
Laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique, ERA au CNRS 264,
 Université Paul Sabatier 31062 Toulouse Cedex, France

(Received in France 14 June 1982)

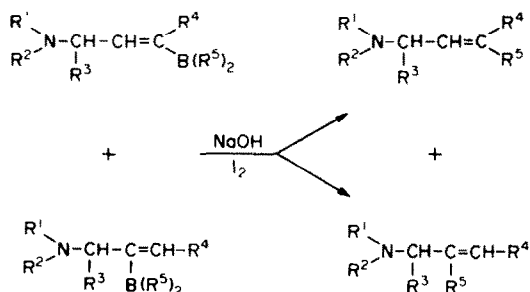
Abstract—Hydroboration-alkylation of substituted or unsubstituted propargylamines with thexylalkylboranes rapidly gives good yields of ethylenic amines. A tendency towards rearranged products depends on the basicity of the starting acetylenic amines. Comparatively to corresponding alkynes, acetylenic amines are characterized—by anomalous regioselectivity of the hydroboration, and—by anomalous migratory aptitudes of thexyl and alkyl groups, depending on the amine basicity and modified by addition of trimethylamine oxide.

Les travaux récents que nous avons menés dans le domaine de l'hydroboration des amines éthyléniques¹ et acétyléniques² ont conduit à d'intéressantes remarques quant à la réactivité de ces substances et soulevé des problèmes fondamentaux concernant le mécanisme même de ces réactions.

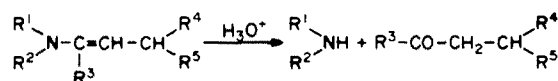
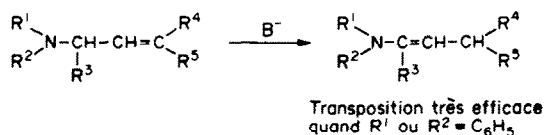
C'est ainsi que les amines propargyliques du type $R^1R^2N-CH(R^3)C\equiv CR^4$ réagissent facilement avec les dialkylboranes R_2^5BH pour former des organovinylboranes:



La migration de l'un des deux groupements alkyles liés au bore, lors de l'action de l'iode en présence de soude sur ces boranes, conduit à des amines éthyléniques.



On voit l'intérêt synthétique d'une telle réaction qui doit permettre—d'accéder, à partir d'amines propargyliques, à des amines à longues chaînes, matière première de base pour la synthèse de molécules amphiphiles, $R^1R^2NCH_2CH=CHR^5$ (R^5 = groupe alkyle de grande condensation); et, à partir des amines éthyléniques ainsi obtenues, par prototropie en milieu basique et hydrolyse, d'obtenir des aldéhydes ou cétones divers, par exemple:



Par ailleurs, l'hydroboration-alkylation d'amines acétyléniques conduit à des produits de stéréochimie différente de l'hydroboration des composés acétyléniques non fonctionnels. Alors qu'un processus de cis addition est constamment observé avec ces derniers, les amines éthyléniques formées peuvent avoir une configuration E correspondant globalement à une trans addition.

Les aspects synthétiques présentent cependant quelques limitations: (a) La synthèse des dialkylboranes par action du diborane sur l'oléfine correspondante n'est pas générale. Elle peut s'arrêter au monoalkylborane RBH_2 ou évoluer vers le trialkylborane R_3B ; (b) Seul un substituant alkyle est utilisé, ce qui conduit à la perte du second et diminue la rentabilité du processus; (c) des mélanges d'amines éthyléniques de régiosélectivité et de stéréochimie différentes sont fréquemment obtenus.

L'optimisation préparative de ces réactions supposait donc des aménagements que nous avons abordés par un choix du réactif d'hydroboration lui-même. A cet effet, nous avons retenu d'utiliser des dialkylboranes mixtes, et plus spécialement, les thexylalkylboranes: Me_2CHCMe_2BHR (ou $\text{---}BH-R$). Le choix du groupe thexyle est justifié par la grande accessibilité aux dérivés ci-dessus par action du thexylborane sur les oléfines, et par les faibles propriétés de groupe partant du radical thexyle, qui laissait espérer l'obtention des seuls composés résultant de la migration de R dans l'étape finale du processus.

Les thexylalkylboranes, même s'ils ne conduisent pas à la régiosélectivité recherchée, doivent limiter le nombre d'amines éthyléniques attendues.

Dans une première approche, nous avons utilisé le thexylcyclohexylborane qui s'obtient facilement par

réaction, mole à mole, du thexylborane sur le cyclohexène selon la méthode de Brown *et al.*³

L'étude a été réalisée sur des amines propargyliques du type $R^1R^2CHR^3C\equiv CR^4$, avec $R^3 = H$, $R^4 = H$, alkyle, aryle, $R^1 = R^2 =$ alkyle, cycloalkyle, obtenues de différentes façons: (a) dans le cas des amines acétyléniques vraies ($R^3 = H$) par substitution nucléophile entre l'halogénure acétylénique convenable et l'amine correspondante; (b) dans le cas des amines acétyléniques substituées ($R^3 =$ alkyle, aryle) par une réaction de Mannich modifiée par Mornet et Gouin.⁴

En présence d'amines propargyliques le thexylcyclohexylborane conduit à des résultats positifs, mais il a été nécessaire d'adapter les conditions opératoires en raison de la réactivité plus faible des dérivés insaturés aminés. Ainsi la réaction d'hydroboration s'effectue à température ambiante et demande un contact des réactifs plus long (environ 15 h).

Les organoboranes aminés obtenus ne sont stables qu'en solution dans le milieu réactionnel. Il ne nous a pas encore été possible d'en faire une étude physicochimique permettant d'examiner leur structure et la sélectivité de l'addition.

Réaction d'alkylation

Les organovinylboranes, préparés par action du thexylcyclohexylborane sur différentes amines propargyliques, ont été traités par une solution d'iode en milieu basique. Compte tenu des résultats signalés lors de cette même réaction avec des dialkylboranes,² nous pouvons envisager la formation d'amines éthyléniques substituées sous une ou deux formes en fonction de la fixation de l'atome de bore sur l'un et/ou l'autre des deux carbones sp de l'amine (Schéma 1).

En fait, l'analyse des produits formés a montré un mélange de deux types d'amines dus à la migration non seulement du groupement cyclohexyle mais également celle du groupement thexyle, bien que celui-ci soit signalé dans la littérature comme mauvais groupe migrant;⁵

c'est le groupe thexyle qui migre préférentiellement, ou en totalité, sur le carbone sp terminal de l'amine. Ceci est à rapprocher de nos résultats antérieurs² où nous avons constaté qu'une augmentation de l'encombrement stérique des substituants de l'atome de bore orientait la fixation de ce dernier sur le carbone le moins encombré (produit A).

Il s'agit, dans les trois cas examinés ici, des produits pour lesquels la complexation, si elle se fait, intervient dans l'état de transition. Les deux amines cycliques 4 et 5 conduisent de façon sélective à la forme cyclohexylée avec fixation de ce groupement sur le carbone sp interne (produit B). Ce résultat peut être relié à la basicité de ces amines: plus l'azote est "basique", plus la complexation azote-bore est facile et forte dans l'état initial.

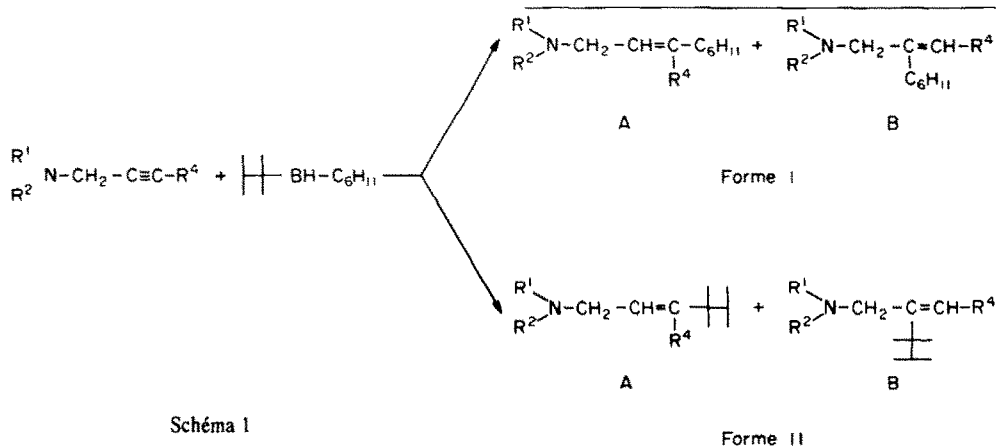
Seule la régiosélectivité est affectée car il ne peut y avoir une deuxième complexation dans l'état de transition. Le système évolue ensuite normalement, l'ordre de migration classique est respecté: c'est le cyclohexyle qui se fixera sur le carbone sp interne.

La basicité de l'amine permet donc d'orienter la réaction de migration des groupements portés par l'atome de bore.

Les rendements élevés de cette réaction lui confèrent un intérêt synthétique certain, d'autant plus intéressant que la régiosélectivité de la réaction est accrue lorsque l'on remplace un dialkylborane (le dicyclohexylborane) par un thexylalkylborane comme le montre le Tableau 2.

Toutefois l'inconvénient majeur de cette réaction est la possible migration des deux substituants de l'atome de bore de l'organovinylborane: aussi avons-nous essayé de traiter différemment ces composés borés.

En effet, Zweifel⁷ a signalé que l'utilisation d'oxyde de trialkylamine permet d'empêcher la migration du groupement thexyle lors de la réaction d'hydroboration-alkylation d'alcynes par le thexylborane en composés diéniques à la suite de la formation d'un borinate thexylé: (Schéma 2)



Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le Tableau 1.

L'examen de ce tableau conduit à diverses remarques. Le groupement thexyle, migre parfois plus facilement que le groupement cyclohexyle, d'où la prédominance de la forme aminée thexylée; bien que cela soit peu courant, quelques cas ont déjà été signalés par Brown pour des dérivés insaturés non aminés.⁶

Ainsi, dans le cas de l'obtention des produits de struc-

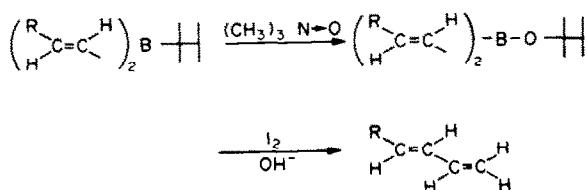


Tableau 1. Hydroboration d'amines propargyliques par le thexylcyclohexylborane°

Amine de départ	Rdt. %	% Forme I		% Forme II	
		A	B	A	B
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \underline{1}$	90	25 (6)	0	75 (7)	0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \underline{2}$	90	0	0	100 (8)	0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \underline{3}$	95	30 (9)	0	70 (10)	0
$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \quad \underline{4}$	95	0	100 (11)	0	0
$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \quad \underline{5}$	90	0	100 (12)	0	0

° Les pourcentages des différentes formes sont déterminées par RMN et CPV (valeurs moyennes).

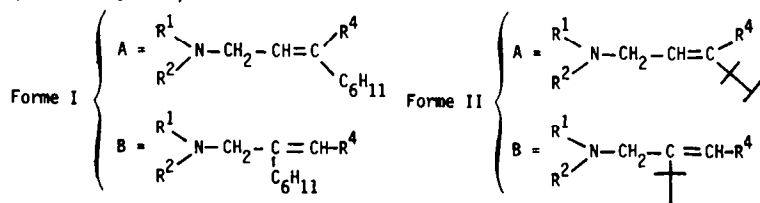


Tableau 2. Comparaison de la sélectivité d'addition du cyclohexylborane et du thexylcyclohexylborane

Amine de départ	R_2^5BH		$\text{R}^5\text{BH} \begin{array}{c} \\ \end{array}$	
	A	B	A	B
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \underline{1}$	100	0	100	0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \underline{2}$	80	20	100	0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \underline{3}$	65	35	100	0
$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \quad \underline{4}$	10	90	0	100

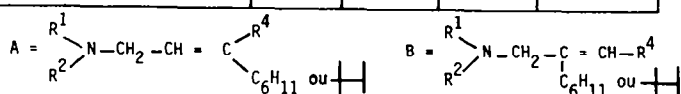


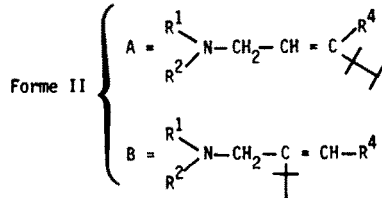
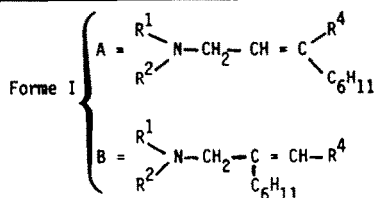


Tableau 3. Effet de $(\text{CH}_3)_3\text{N}\rightarrow\text{O}$ sur la migration du groupement hexyle

Amine de départ	$(\text{CH}_3)_3\text{N}\rightarrow\text{O}$	Rdt%	Forme I		Forme II	
			A	B	A	B
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <u>2</u>	sans	90	0	0	100 (8)	0
	avec	90	52 (13)	0	48 (8)	0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <u>3</u>	sans	95	30 (9)	0	70 (10)	0
	avec	100	83 (9)	0	17 (10)	0
 <u>4</u>	sans	95	0	100 (11)	0	0
	avec	95	0	100 (11)	0	0
 <u>5</u>	sans	90	0	100 (12)	0	0
	avec	95	0	100 (12)	0	0



L'application de ce traitement, préalablement à l'addition de la solution d'iode en milieu basique, n'a pas conduit aux résultats attendus mais a néanmoins été positif (voir Tableau 3).

En effet, la migration du groupement hexyle diminue, en présence de $\text{R}^3\text{N}\rightarrow\text{O}$, aux dépens du groupement cyclohexyle dans le cas où les amines acétyléniques offriraient la possibilité d'obtenir les deux formes I et II.

Dans le cas des pipéridinopropargylamines, la présence ou l'absence de $\text{R}^3\text{N}\rightarrow\text{O}$, conduit exclusivement à la forme I B. Ceci confirme que le borinate cyclohexyle ($\text{B}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{11}$) ne se forme pas et donc que les formes II A, obtenues avec les amines propargyliques **2** et **3** ne proviennent pas d'une compétition dans l'oxydation des liaisons B-H et B- C_6H_{11} .

Les excellents rendements de cette réaction d'hydroboration-alkylation nous permettent de la proposer comme voie d'accès à certaines amines insaturées substituées.

La stéréochimie de ces dérivés s'est avérée être la même que celle que nous avons déterminée lors d'une étude précédente avec les dialkylboranes c'est-à-dire essentiellement cis.

Malheureusement cette réaction n'est pas stéréospécifique contrairement aux réactions d'hydroboration d'alcynes non aminés qui conduisent essentiellement aux dérivés de configuration cis.⁶ A partir des propargylamines, et conformément à nos travaux précédents,^{2,9} nous obtenons dans certains cas, un mélange de formes cis et trans comme le montrent les résultats suivants:

L'ensemble de ces données nous permet de discuter d'un mécanisme possible.

Mécanisme proposé

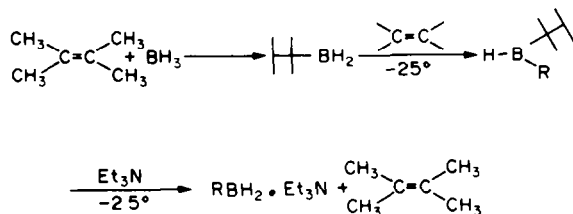
Le mécanisme doit être dégagé en tenant compte des résultats d'ensemble, sans oublier qu'il s'agit de la somme de deux réactions, hydroboration et iodation-

	Forme IA		Forme IIA	
amine <u>1</u>	(6)	25%	(7)	75%
		cis 50%	trans	100%
		trans 50%		
amine <u>2</u>			(8)	100%
			trans	100%

Stéréochimie déterminée par la mesure des constantes de couplage $J_{\text{CH}-\text{CH}}$. L'absence de couplage $J_{\text{CH}-\text{CH}}$ n'a pas permis de déterminer directement la stéréochimie des composés **9**, **10** et **12**.

alkylation. Par ailleurs, la première étape est en fait une réaction acide-base de Lewis qui met en jeu une compétition entre un acide de Lewis (le borane) et deux bases: l'amine et le système insaturé.

La complexation amine-borane pose déjà un problème. Il est en effet connu que sous l'action de la triéthylamine les thexylalkylboranes se décomposent en donnant les monoalkylboranes:⁸



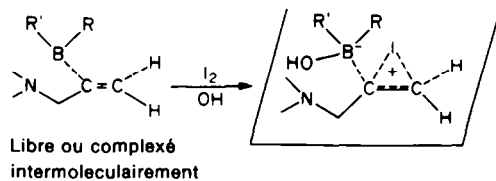
Si une telle réaction intervient dans notre cas, cela doit se traduire par une hydroboration à partir de système de type RBH_2 . Cette éventualité est peu probable pour différentes raisons: (a) dans les exemples indiqués par Brown, c'est toujours le thexyle qui s'élimine et, dans ces conditions, on ne devrait retrouver que des restes cyclohexylés; (b) les monoalkylboranes réagissent avec les amines acétyléniques pour donner des réactions multiples, à la différence de ce que nous observons; (c) dans le cas des amines acétyléniques bromées, nous avons pu montrer que les intermédiaires conduisant aux structures B conservent les deux groupes sur le bore.⁹ Ces différences, montrent à nouveau la très grande sélectivité de réactivité des boranes sur des amines. Déjà Brown avait pu indiquer que la pyridine ne permettait pas l'élimination du thexyle et que les complexes pyridine et triméthylamine-alkylborane ont une plus faible tendance à l'hydroboration à 25° que le complexe triéthylamine-borane.⁸

Nous avons donc été amenés à penser que les interactions acide-base de Lewis dans les amines insaturées peuvent être ramenées, dans la plupart des cas étudiés, à de simples interactions acide base sans évolution ultérieure avec élimination d'un alcène. Nous raisonnerons donc, dans la suite de cet article, à partir des dialkylboranes eux-mêmes. Les points essentiels à prendre en compte seront: la complexation de l'état initial, la stabilisation de l'état de transition par complexation pendant le processus réactionnel, et la compétition entre les deux sites basiques.

La régiosélectivité sera déterminée au niveau de l'hydroboration. Nous avons déjà donné, dans une publication précédente¹ les raisons de cette régiosélectivité basées essentiellement sur (a) la facilité de complexation de l'amine dans l'état initial qui conduit à la formation prédominante de produit de structure B en raison de l'inversion de polarité du système insaturé par rapport à ceux comportant seulement des chaînes alkyles; (b) sur la complexation dans l'état de transition, qui peut agir en sens contraire de l'effet précédent, avec des amines dont le caractère basique peut s'affirmer seulement dans cette étape. Rappelons que la stéréochimie des hydroborations étudiées est compatible avec cette régiosélectivité.

La migration préférentielle des groupes alkyles doit être réfléchié à partir des produits d'hydroboration ainsi formés. Examinons la réaction d'iodation-alkylation au cours de laquelle cette migration s'effectue. Deux cas sont à considérer:

(1) Composés de structure B



La faible complexation intramoléculaire ou l'existence de celle-ci en raison de la complexation intermoleculaire de l'atome d'azote fait qu'il n'y a pas d'anomalie dans les propriétés migrantes. C'est donc le groupe cyclohexyle qui migre.

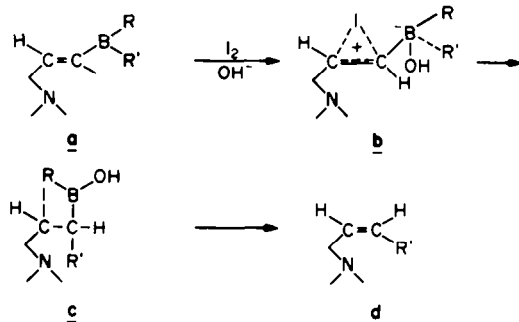
(2) Composés de structure A

Les résultats stéréochimiques montrent l'existence de produits d'hydroboration-alkylation globalement cis ou trans. Cette stéréochimie peut s'expliquer soit au niveau de la première étape par la participation partielle d'un processus trans en plus du processus cis normal, soit au cours de l'iodation-alkylation.

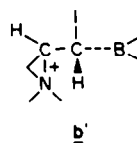
Il est encore prématuré pour postuler un tel mécanisme et nous procédons en ce moment à des études structurales des boranes intermédiaires pour déterminer leur stéréochimie.

Quoiqu'il en soit, on peut dire que dans les cas où le groupe thexyle migre, il s'agit toujours de produits A et le bilan stéréochimique est toujours globalement cis comme dans les hydroborations sur alcynes non substitués.

Si nous examinons les différentes étapes du processus:

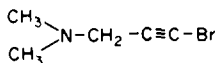


On voit que c'est après l'étape b que le groupe va migrer. La seule différence avec les alcynes est due à la présence de l'atome d'azote qui peut intervenir en particulier dans la stabilisation de l'iodonium. Cette stabilisation se retrouve au niveau de l'état de transition qui doit intervenir plus précocement. Elle peut également se manifester au niveau de la formation de l'intermédiaire c avec une voie parallèle passant par b' résultant d'une aminoiodation intramoléculaire:



Remarquons au passage qu'un intermédiaire de ce type peut également intervenir dans le cas des amines propargyliques bromées. Or, avec ces dernières, des migrations anormales se manifestent. Nous avons en effet

montré récemment⁹ que dans le cas de l'amine propargylique bromée et



de divers thexylalkylboranes, c'est le groupe thexyle qui migre préférentiellement.

La seule façon d'expliquer nos résultats est de compléter les raisonnements qui précèdent par une discussion sur les aptitudes des groupements à la migration. Cette aptitude dépend de deux facteurs: (a) de la facilité avec laquelle le substituant pourra supporter une charge négative, le réarrangement se faisant sur un carbone déficitaire en électrons et en position trans par rapport à l'ouverture de l'iodonium, ou au départ de l'iode dans le cas de l'intermédiaire b'; (b) de l'état d'avancement dans les coordonnées de la réaction, c'est à dire l'intensité de la charge qui se développera sur le carbone. Un état de transition précoce nivelle le premier effet et privilégie dès lors les facteurs stériques.

PARTIE EXPERIMENTALE

La structure des différents composés a été déterminée par l'étude de leurs spectres RMN et par comparaison avec des échantillons purs préparés différemment.² Leur pureté a été contrôlée par CPV. Les chromatogrammes en phase vapeur ont été réalisés au moyen d'un appareil Intersmat 16 CF 112 sur colonne analytique SE 30 à 5% de trois mètres et Ucon Polar à 3%, 6% KOH, de deux mètres. Les spectres IR ont été enregistrés sous forme de film à l'aide des spectrographes Beckman IR 20 A et Perkin-Elmer 683. Les spectres de RMN du ¹H ont été effectués à l'aide des appareils Varian T60 et Cernica 250 MHz. Les déplacements chimiques sont exprimés par rapport au TMS pris comme référence interne. La multiplicité des signaux est indiquée par les abréviations suivantes: s: singulet, t: triplet, q: quadruplet, m: multiplet.

Synthèse des amines acétyléniques

Seule la N, N-diméthylamino-3 propyne-1 2 est commerciale. La N, N-diméthylamino-3 phényl-1 propyne-1 3 et la pipéridino-3 phényl-1 propyne-1 5 ont été synthétisées selon une réaction de Mannich modifiée par Mornet et Gouin⁴ par action sur un dérivé acétylénique d'une amine secondaire en présence de formol. La pipéridino-3 propyne-1 4 et la (N-méthyl, N-phényl) amino-3 propyne-1 1 ont été obtenues par substitution nucléophile d'une amine secondaire par le bromure de l'acétylénique correspondant en présence de carbonate de sodium.

(N-Méthyl, N-phényl)amino-3 propyne-1 1.² Eb/13: 108-110°, Rdt.: 85%, IR: ν cm⁻¹: 3300 (C≡CH), 1600 (Ar); RMN (CDCl₃) δ ppm: 2.1 (t, 1H, CH), 2.9 (s, 3H, CH₃); 4.0 (d, 2H, CH₂); 7.0 (m, 5H, Ar).

N, N-Diméthylamino-3 phényl-1 propyne-1 3.² Eb/8: 118-120°, Rdt.: 85%, IR: ν cm⁻¹: 1600 (Ar); RMN (CDCl₃) δ ppm: 2.3 (s, 6H, CH₃); 3.4 (s, 2H, CH₂); 7.3 (m, 5H, Ar).

Pipéridino-3 propyne-1 4.² Eb/3: 37°, Rdt: 50%, IR: ν cm⁻¹: 3300 (C≡CH); RMN (CDCl₃) δ ppm: 1.5 (m, 6H, CH₂), 2.2 (t, 1H, CH); 2.6 (m, 4H, CH₂); 3.3 (d, 2H, CH₂).

Pipéridino-3 phényl-1 propyne-1 5. Eb/8: 173°, Rdt: 80%, IR: ν cm⁻¹: 3300 (C≡CH), 1600 (Ar); RMN (CDCl₃) δ ppm: 1.5 (m, 6H, CH₂); 2.6 (m, 4H, CH₂); 3.4 (d, 2H, CH₂), 7.0 (m, 5H, Ar).

Synthèse des agents d'hydroboration

Le monothexylborane et le thexylcyclohexylborane ont été obtenus selon les méthodes décrites par Brown *et al.*²

Synthèse des amines β -éthyléniques

La méthode suivante est générale et s'applique aux agents d'hydroboration de type thexylmonoalkylborane et aux amines acétyléniques vraies et substituées. A 0.01 mole de thexylmonoalkylborane fraîchement préparé est ajouté à 25°C et sous courant d'azote 0.01 mole d'amine acétylénique. On laisse sous agitation 15 h.

(a) *Méthode sans addition de R₃N* → 0. On ajoute 6 ml de soude 6M, suivis de 0.01 mole d'iode dans 10 ml de THF. On observe une décoloration du milieu réactionnel assez rapidement. On extrait au pentane, on sèche sur sulfate de sodium anhydre. Les produits sont purifiés par CPV préparative.

(b) *Méthode avec addition de R₃N* → 0. 0.01 mole de N oxyde de triméthylamine est ajoutée à 0°C au milieu réactionnel que l'on laisse agiter 1 h. On ajoute 5 ml de soude 6 M, suivis de 0.01 mole d'iode dans 10 ml de THF. Après la décoloration du milieu réactionnel, on extrait au pentane, on sèche sur sulfate de sodium anhydre. Les produits sont purifiés par CPV préparative.

(N-Méthyl, N-phényl)amino-3 cyclohexyl-1 propène-1 trans 6. IR: ν cm⁻¹: 1640 (>C=C<); RMN (CDCl₃) δ ppm: 1.2 (m, 6H, CH₂); 1.7 (m, 5H, CH₂, CH); 1.95 (s, 3H, CH₃); 3.1 (d, 2H, CH₂); 4.05 (d, 1H, CH, J = 9 Hz); 5.35 (m, 1H, CH); 6.95 (m, 5H, Ar).

(N-Méthyl, N-phényl)amino-3 cyclohexyl-1 propène-1 cis 6.² IR: ν cm⁻¹: 1640 (>C=C<), 1600 (Ar); RMN (CDCl₃) δ ppm: 1.2 (m, 6H, CH₂); 1.7 (m, 5H, CH₂, CH); 1.9 (s, 3H, CH₃); 2.95 (d, 2H, CH₂); 5.25 (m, 2H, CH, J = 4Hz); 5.3 (m, 1H, =CH); 6.95 (m, 5H, Ar).

(N-Méthyl, N-phényl) amino-1 triméthyl-4, 4, 5 hexène-2 trans 7.² IR: ν cm⁻¹: 1640 (>C=C<), 1600 (Ar); RMN (CDCl₃) δ ppm: 0.9 (d, 6H, CH₃); 1.1 (s, 6H, CH₃); 1.6 (m, 1H, CH); 1.9 (s, 3H, CH₃); 2.95 (d, 2H, CH₂); 5.25 (m, 1H, CH=, J = 9Hz); 5.3 (m, 1H, =CH); 6.9 (m, 5H, Ar).

N, N-Diméthylamino-1 triméthyl-4, 4, 5 hexène-2 trans 8. IR: ν cm⁻¹: 1610 (>C=C<); RMN (CDCl₃) δ ppm: 0.9 (d, 6H, CH₃), 1.1 (s, 6H, CH₃); 1.6 (m, 1H, CH); 2.2 (s, 6H, CH₃); 3.2 (d, 2H, CH₂); 5.5 (m, 1H, CH=, J = 9Hz), 5.55 (m, 1H, =CH).

N, N-Diméthylamino-3 phényl-1 cyclohexyl-1 propène-1 9. IR: ν cm⁻¹: 1640 (>C=C<), 1600 (Ar); RMN (CDCl₃) δ ppm: 1.2 (m, 6H, CH₂); 1.65 (m, 5H, CH₂, CH); 2.1 (s, 6H, CH₃); 2.95 (d, 2H, CH₂); 7.2 (m, 6H, CH Ar).

N, N-Diméthylamino-1 phényl-3 triméthyl-4, 4, 5 hexène-2 10. IR: ν cm⁻¹: 1640 (>C=C<), 1600 (Ar); RMN (CDCl₃) δ ppm: 0.9 (d, 6H, CH₃); 1.2 (s, 6H, CH₃); 1.5 (m, 1H, CH), 2.05 (s, 6H, CH₃); 2.9 (d, 2H, CH₂); 7.2 (m, 6H, CH, Ar).

Pipéridino-3 cyclohexyl-2 propène-1 11.² IR: ν cm⁻¹: 1640 (>C=C<); RMN (CDCl₃) δ ppm: 1.4 (m, 17 H, CH₂, CH) 2.4 (m, 4H, CH₂-N); 3.2 (s, 2H, CH₂); 5.4 (s, 2H, CH=).

Pipéridino-3 cyclohexyl-2 phényl-1 propène-1 12. IR: δ cm⁻¹: 1640 (>C=C<), 1600 (Ar); RMN (CDCl₃) δ ppm: 1.4 (m, 17H, CH₂, CH); 2.4 (m, 4H, CH₂-N); 3.2 (s, 2H, CH₂); 5.6 (s, 1H, CH=); 7.1 (m, 5H, Ar).

N, N-Diméthylamino-3 cyclohexyl-1 propène-1 cis 13. IR: ν cm⁻¹: 1660 (>C=C<); RMN (CDCl₃) δ ppm: 1.25 (m, 6H, CH₂); 1.65 (m, 5H, CH₂, CH); 2.2 (s, 6H, CH₃); 3.15 (d, 2H, CH₂) 5.1 (m, 2H, CH).

BIBLIOGRAPHIE

- M. Baboulene, J. L. Torregrosa, V. Speziale et A. Lattes, *Bull. Soc. Chim. Fr. II* 565 (1980).
- J. L. Torregrosa, M. Baboulene, V. Speziale et A. Lattes, *Tetrahedron* **38**, 2355 (1982).
- G. Zweifel et H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2066 (1963).
- R. Mornet et L. Gouin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 206 (1974).
- E. Negishi et H. C. Brown, *Synthesis* 77 (1974).
- H. C. Brown, *Boranes in Organic Chemistry*. Cornell University Press, New York, 1972.
- G. Zweifel, N. Polston et C. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6243 (1968).
- H. C. Brown, E. I. Negishi et J. J. Katz, *Ibid.* **94**, 5893 (1972).
- J. L. Torregrosa, M. Baboulene, V. Speziale et A. Lattes, *Tetrahedron Letters* **22**, 2785 (1982).