

SYNTHÈSE D'IMINES CYCLIQUES NON-STABILISÉES PAR RÉACTIONS GAZ-SOLIDE
SOUS VIDE ET THERMOLYSE-ÉCLAIR (1,2).

Jean-Claude Guillemín^(a), Jean-Marc Denis^{(a)*}, Marie-Claire Lasne^(b), Jean-Louis Ripoll^{(b)*}

(a) Laboratoire de Physicochimie Structurale associé au CNRS, Campus de Beaulieu,
Université de Rennes I, 35042 Rennes Cedex, France.

(b) Laboratoire de Chimie des Composés Thioorganiques associé au CNRS, ISMRA
Université de Caen, 14032 Caen Cedex, France.

(Received in Belgium 25 April 1988)

Abstract - Unstabilized cyclic imines 1-4 were synthesized in gram-scale by vacuum dehydrochlorination of N-chlorocycloamines. Azirine 5 was prepared by flash vacuum thermolysis of the corresponding vinylazide 19. All the new compounds were characterized at low temperature by ¹H, ¹³C NMR and IR spectroscopy.

Résumé - Les imines cycliques non-substituées 1-4 sont synthétisées en quantité préparative par déshydrochloration sous vide de N-chlorocycloamines. L'azirine 5 est préparée, quant à elle, par thermolyse-éclair de l'azide vinylique 19. Tous les nouveaux composés sont caractérisés à basse température par spectroscopie de RMN (¹H, ¹³C) et infra-rouge.

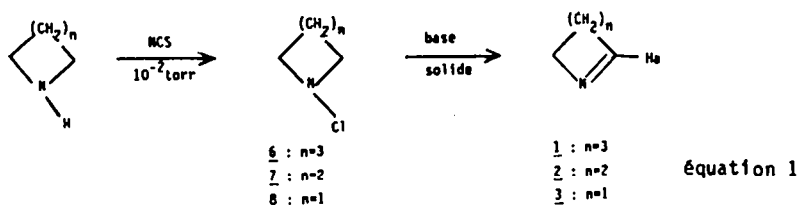
Alors que les imines cycliques occupent une place importante en synthèse organique (3), les dérivés non-substitués correspondants, qui sont potentiellement des précurseurs très utiles pour la construction de nombreux cycles et particulièrement de produits naturels, ont été jusqu'ici assez peu étudiés (4-6). Ce mémoire présente la synthèse en quantité préparative et la caractérisation spectroscopique de la Δ^1 -pipéridéine 1, de la Δ^1 -pyrroline 2, de l'azétine-1 3, de la dihydro-5,6 pyridine 4, obtenus principalement par réaction gaz-solide sous vide (Vacuum gas-solid reactions, VGSR)(1) et celle de l'azirine-1 5 obtenue par thermolyse-éclair de l'azide vinylique correspondant (FVT).

Δ^1 -pipéridéine 1, Δ^1 -pyrroline 2 et azétine-1 3

La Δ^1 -pipéridéine 1 et la Δ^1 -pyrroline 2, généralement formées en solution par déshydrohalogénéation des N-chloramines correspondantes 6 et 7 (4), par oxydation des amines précurseurs (5) ou par détrimérisation thermique (6), n'ont pu, en raison de leur grande réactivité, être isolées et caractérisées par spectroscopie. Elles ont donc été utilisées directement en synthèse dès leur formation. Les azétines-1 sont formées d'une façon générale par ouverture thermique des azidocyclopropanes (7), par déshydrohalogénéation basique des N-chloroazétidines (8) ou par addition photochimique de type [2+2] des nitriles sur des oléfines (9). Les azétines-1 ayant un hydrogène sur la fonction imine sont toutefois trop instables pour être obtenues par l'une de ces voies et très peu d'entités de ce type étaient connues à ce jour (10).

Nous avons préparé les imines cycliques 1-3 selon une séquence réactionnelle gaz-solide sous vide (VGSR) dans laquelle interviennent la chloration des amines par la N-chlorosuccinimide solide (NCS)(11) et la déshydrohalogénéation subséquente sur base solide des N-chloramines formées 6-8 (équation 1)(1,2a). Par cette approche, la Δ^1 -pipéridéine 1 est obtenue avec un bon rendement (environ 90 %) lorsque le t-BuOK est utilisé comme base solide. Cette imine est souillée d'une quantité de t-BuOH variant de 10 à 30 %, qu'il est difficile d'éliminer totalement par un piège refroidi à -80°C, les tensions de vapeur des deux produits étant trop proches. Lorsque la potasse déshydratée, chauffée

à 80°C est utilisée, le taux de transformation ne dépasse pas 30 %. La Δ^1 -pyrroline 2 est, quant à elle, obtenue avec un excellent rendement (93 %) aussi bien avec le t-BuOK qu'avec la potasse solide. La N-chloramine 7, intermédiaire de cette réaction, est explosive (11) et en conséquence ne doit pas être isolée à l'état condensé. La N-chloroazétidine 8 conduit, sur un banc de t-BuOK à 110°C, avec un rendement de 96 % et une pureté supérieure à 97 %, à l'azétine-1 3 attendue (Schéma 7).

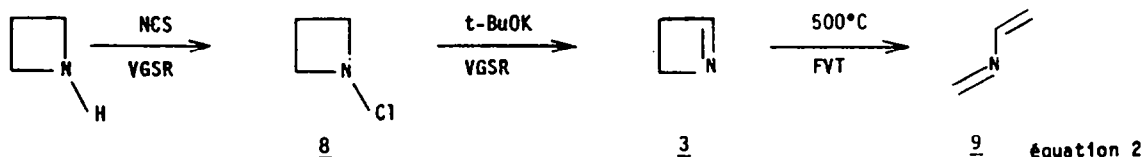


Les imines 1-3 ont été caractérisées par RMN ^1H (déplacement chimique du proton H_β à δ 7,70, 7,60 et 8,22 ppm respectivement), par RMN ^{13}C (déplacement du carbone correspondant à 163,6, 167,4 et 187,0 ppm) et par IR (cryostat, état solide, -196°C, bande $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ caractéristique à 1650, 1620 et 1580 cm^{-1} respectivement (12-14)). L'azétine 3 donne une absorption caractéristique en UV à 220 nm ($\epsilon = 80 \pm 10$) (15).

L'azétine 3 est revaporisable ; la Δ^1 -pyrroline 2 et surtout la Δ^1 -piperidine 1 ont un point d'ébullition relativement élevé et, de ce fait, sont difficilement revaporisées sous vide (10^{-2} torr) à basse température. Elles se trimérisent en phase condensée au réchauffement vers -20°C (4) ; en solution, à température ambiante, la demi-vie de ces espèces est de quelques heures, en absence totale d'oxygène. L'azétine 3 est stable en solution à -70°C et se polymérise à 20°C en quelques secondes à l'état pur ou en solution en présence de traces d'acide ou d'oxygène. Sa demi-vie à température ordinaire est de 9 heures en solution (CDCl_3) et de trois jours dans le même solvant en présence d'hydroquinone, inhibiteur de radicaux.

Thermolyse de l'azétine 3 : ouverture en aza-2 butadiène 9

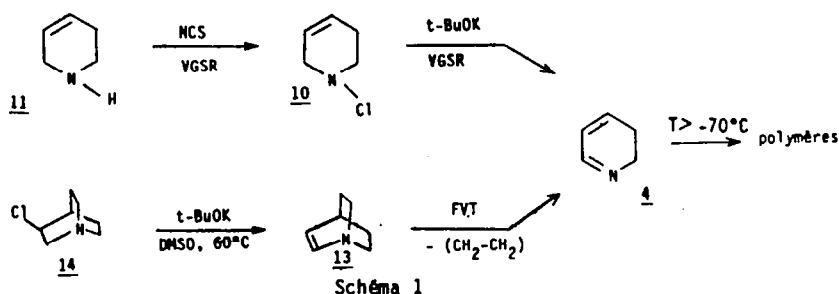
Nous avons effectué l'ouverture thermique de l'azétine 3 dans une séquence multiréactionnelle sous vide en phase gazeuse où banc de chloration, de déshydrohalogénéation et de thermolyse sont montés en série (Schéma 8). De cette façon, l'isolation des intermédiaires instables à chaque étape et leur revaporisation souvent difficile, sont évitées. Nous obtenons ainsi dans une séquence optimisée l'aza-2 butadiène 9 avec un excellent rendement (92 %) et une pureté de l'ordre de 95 % (équation 2). Il est caractérisé par spectroscopie de RMN du proton et du carbone à basse température (CD_2Cl_2 , -90°C), de masse et infra-rouge (cryostat, -196°C). On observe notamment en RMN ^1H , la multiplicité attendue du système allylique entre 5 et 7 ppm et le déplacement à bas champ des protons de la fonction imine (δ 7,39 et 7,59 ppm). Les déplacements chimiques des carbones à δ 153,4, 148,7 et 116,5 ppm confirment la structure. La spectroscopie de masse donne bien l'ion moléculaire ($\text{M}^{+\cdot}$) 55 et le spectre infra-rouge présente les bandes caractéristiques $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ à 1628 cm^{-1} et $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ à 1610 cm^{-1} (16).



Dihydro-5,6 pyridine 4

Les dihydropyridines jouent un rôle fondamental dans des réactions d'oxydo-réduction de systèmes biologiques (17) et sont souvent des intermédiaires postulés dans la biosynthèse d'alcaloïdes (18). Si de nombreux dérivés substitués sont connus, principalement ceux de la série des dihydro-1,6 et -1,4 pyridines, les composés non-substitués n'ont jamais été préparés, à l'exception de la dihydro-1,4 pyridine (19). Leur stabilité relative a été étudiée par calcul théorique (20) : la dihydro-5,6 pyridine 4 a été définie comme le plus instable des cinq isomères possibles.

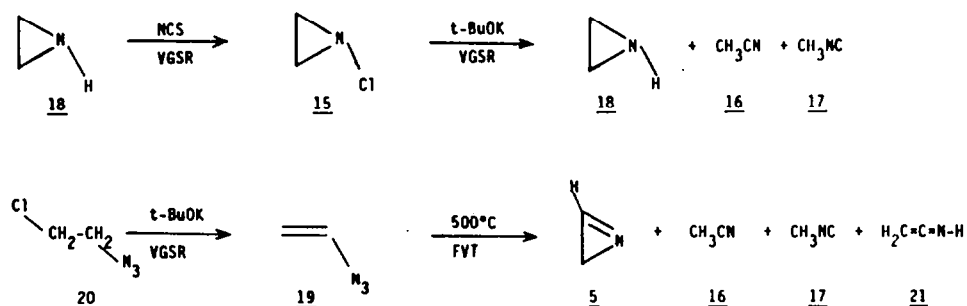
La déshydrohalogénéation sous vide de la N-chlorotétrahydro-1,2,5,6 pyridine 10 sur KOH ou t-BuOK solide conduit à l'obtention de trois produits principaux : la tétrahydropyridine 11 (30 %) qui peut provenir de la réduction de la N-chloramine 10 (21a), la pyridine (35 %) qui peut se former par aromatisation de la dihydropyridine 4 attendue, et un composé dont la structure a été attribuée à la dihydro-5,6 pyridine 4 elle-même (rdt 22 %) sur la base de ses spectres de RMN ^1H et ^{13}C obtenus à basse température. Du fait de la très grande instabilité de ce composé (disparition totale des signaux à -70°C) il a été impossible de le purifier ; sa structure a été toutefois confirmée par synthèse indépendante : la thermolyse-éclair de l'aza-1 bicyclo[2,2,2] octène-2 13 (21b) obtenu par déshydrohalogénéation basique du composé bicyclique 14, conduit d'une manière univoque par réaction de rétro-Diels-Alder en plus d'éthylène, à un composé qui présente des spectres RMN ^1H , ^{13}C et IR identiques à ceux obtenus précédemment pour 4 (Schéma 1). La fonction imine est caractérisée par le déplacement chimique du proton à 7,88 ppm et du carbone à 157,8 ppm ; les deux carbones sp^2 sont observés à 136,8 et 121,5 ppm. Les deux bandes $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ et $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ à 1580 et 1645 cm^{-1} (film -196°C) confirment la structure. Au réchauffement vers -70°C , la dihydropyridine 4 ne conduit qu'à la formation de polymères.



Azirine-1 5

La thermolyse des azides vinyliques conduit, d'une façon générale, aux azirines-1 et aux cétenimines correspondantes (22). La présence de l'azirine-1 5 a été mise en évidence par spectroscopie de microonde (23a) et photoélectronique (23b) dans les produits de thermolyse de l'azide vinylique 19. Les spectres de RMN et infra-rouge n'avaient toutefois pu être dressés, l'espèce étant supposée trop instable pour être isolée (23a).

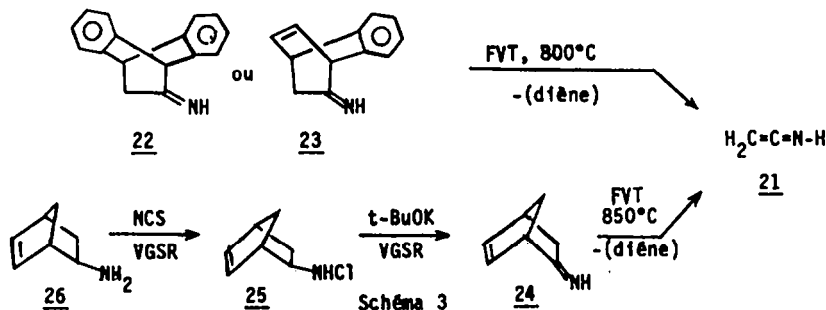
Contrairement aux autres N-chloramines étudiées jusqu'ici, la N-chloramine 15 vaporisée sous vide sur un banc de t-BuOK ne conduit pas à l'imine correspondante, l'azirine 5 ; les produits de réaction analysés par RMN du proton et du carbone à -90°C et par infra-rouge (-196°C), sont principalement l'acétonitrile 16 (53 %), l'isoacétonitrile 17 (2-5 %) et l'aziridine 18 (40 %), produit de réduction de la N-chloramine correspondante (Schéma 2) (21).



La thermolyse de l'azide vinylique 19 a donc été utilisée comme voie d'accès à l'azirine 5. Dans le but d'obtenir une approche préparative, nous avons modifié les conditions de formation de l'azide précurseur 19, produit hautement réactif, explosif et donc difficilement stockable (24) en le formant en phase gazeuse dans une séquence multiréactionnelle : la déshydrohalogénéation sous vide du chloroéthylazide 20 sur t-BuOK solide est suivie d'une thermolyse à 500°C sans condensation. C'est par cette approche que

les spectres de microonde (2d) et photoélectronique (25) de 5 ont pu être précisés. Le thermolysat est composé d'un mélange qui n'a pas été purifié d'azirine 5 (50 %), d'acétonitrile 16 (36 %) et d'isoacétonitrile 17 (3 %). La présence en faible quantité de ce dernier composé est en accord avec les calculs théoriques ab initio effectué par Lohr (26) : c'est un intermédiaire dans la transformation azirine/acétonitrile. Le spectre de RMN ^1H de l'azirine 5 (CDCl_3 , -50°C) présente un triplet à δ_{Ha} 9,93 ppm ($^3J = 2,0$ Hz) et un doublet à 1,26 ppm, et le spectre de RMN ^{13}C , les signaux des carbones correspondants à 162,4 et à 14,4 ppm, en accord complet avec les prévisions théoriques (27). La très forte valeur de la constante de couplage $J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$ du carbone sp^2 (244,1 Hz) reflète un fort caractère s de la liaison CH (environ 48 %) supérieure à celle du cyclopropène (environ 45 %)(28). Les liaisons du cycle ont donc corrélativement un caractère p marqué, reflet d'une tension de cycle très importante (27). L'isonitrile 17 est caractérisé par un triplet à δ 3,15 ppm dû au couplage quadrupolaire de l'azote (29).

Les produits de thermolyse de 19 ont été condensés sur une pastille de KBr refroidie à -196°C et analysés en IR. On observe à côté de la bande caractéristique de l'azirine 5 ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1655 cm^{-1}), de l'acétonitrile 16 ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 2240 cm^{-1}) et de l'isoacétonitrile 17 ($\nu_{\text{N}=\text{C}}$ 2160 cm^{-1}), une bande à 2038 cm^{-1} , qui a été attribuée à la vibration antisymétrique fondamentale $\nu_{\text{C}=\text{C}=\text{N}}$ de la céténimine 21 par comparaison avec celle déjà observée dans le spectre IR obtenu après bombardement par des atomes d'argon de l'acétonitrile refroidi à 14K (30) et celle que nous avons obtenue par condensation des produits de thermolyse-éclair des adduits 22-24 (Schéma 3)(31). Malgré de nombreuses tentatives, il n'a pas été possible de réaliser le spectre RMN de la céténimine même à très basse température.



La stabilité de l'azirine 5 est par ailleurs bien supérieure à celle postulée (23a) : en solution, la vitesse de polymérisation est très lente à -10°C et ne s'accélère que vers $+10^\circ\text{C}$ (RMN du proton). De ce fait, cette imine peut être conservée à basse température.

Propriétés spectrales des imines cycliques 1-3 et 5

Les principales données spectrales des aldimes cycliques 1-3 et 5 (RMN ^1H , ^{13}C et infra-rouge) sont rassemblées dans le tableau.

Tableau : Principales caractéristiques spectrales des aldimes cycliques 1-3 et 5.

Composé	RMN (CDCl_3 , -50°C) (ppm)		$\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (film, état solide, -196°C) (cm^{-1})
	$\delta_{\text{H}-\text{C}=\text{N}-}$	$\delta_{\text{C}=\text{N}-}$	
<u>1</u>	7,70	163,6	1650
<u>2</u>	7,60	167,4	1620
<u>3</u>	8,22	187,0	1570
<u>5</u>	9,93	162,4	1655

En fonction de la taille du cycle, sont représentés sur le schéma 4 le déplacement chimique du proton lié au carbone sp^2 des imines 1-3 et 5 (point Δ) et du proton correspondant des oléfines cycliques analogues (point o) (32). Le schéma 5 montre le déplacement chimique du carbone sp^2 des cycles azotés et carbonés : on constate un déblindage pratiquement constant du proton et du carbone de l'imine par rapport aux dérivés hydrocarbonés correspondants ($\Delta\delta_H = 3$ ppm et $\Delta\delta_C = 45$ ppm respectivement). Par ailleurs, quelque soit le cycle, on observe des valeurs très voisines pour les longueurs d'ondes des bandes $\nu_{C=N}$ (point Δ) et $\nu_{C=C}$ (point o) (33) (Schéma 6) : un effet hypsochrome est observé en fonction de l'augmentation de la tension de cycle pour les systèmes à 6, 5 et 4 chaînons ; par contre, c'est un important effet bathochrome qui est noté dans le cycle à trois chaînons.

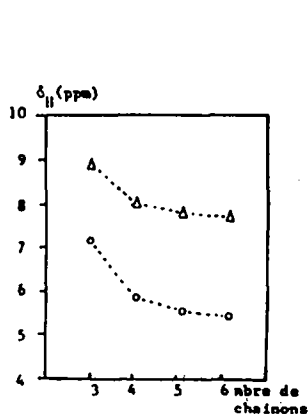


Schéma 4 : Déplacement chimique du proton du carbone sp^2 (Δ) des imines 1-3 et 5 et des oléfines cycliques (\circ).

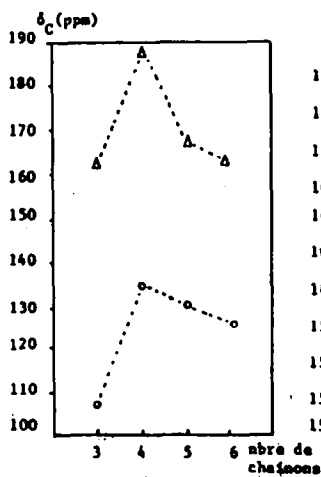


Schéma 5 : Déplacement chimique du carbone sp^2 des imines 1-3 et 5 (Δ) et des oléfines cycliques (\circ).

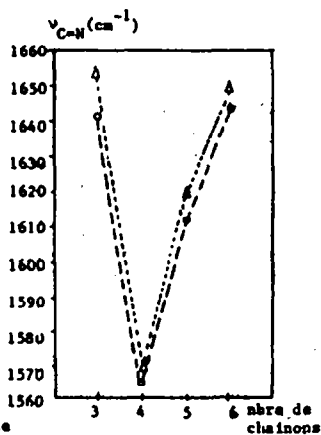


Schéma 6 : Longueur d'onde des bandes $\nu_{C=N}$ des imines 1-3 et 5 (Δ) et $\nu_{C=C}$ des oléfines cycliques (\circ).

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil à onde continue BRUCKER WP 80 (80 MHz) ou à transformées de Fourier BRUCKER WP 80 DS (80 MHz pour le proton et 20,115 MHz pour le carbone 13). Les solvants utilisés sont $CDCl_3$ et le mélange $CD_2Cl_2-CCl_3F$ (1:4) pour les spectres des échantillons refroidis à très basse température (-100°C). Toutes les valeurs sont données en ppm par rapport au TMS en référence interne. Le spectromètre infra-rouge est de type PERKIN-ELMER 157G. Les spectres des produits non stabilisés sont enregistrés à partir d'échantillons déposés sur une pastille de KBr refroidie à 77 K (azote liquide) à l'aide d'un cryostat de type Air Liquide. Le spectromètre de masse est de type VARIAN MAT 311 et un spectrophotomètre JOBIN-YVON 201 a été utilisé pour dresser les spectres UV. Les rendements des synthèses des imines non-stabilisées sont déterminés par RMN 1H , à l'aide d'une référence interne et par pesée des oligomères ou des trimères obtenus au réchauffement.

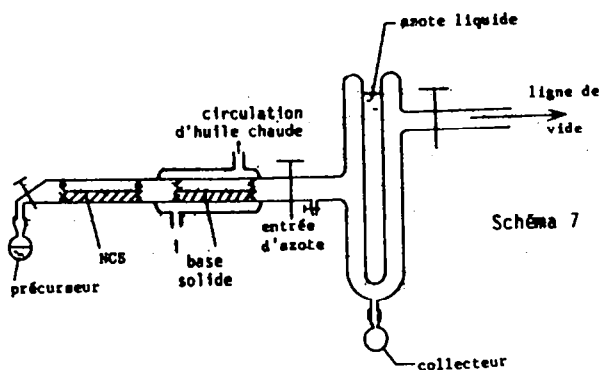
L'appareillage, le prétraitement des réactifs solides et un mode opératoire type de réaction gaz-solide (VGSR) ont été décrits précédemment (1). Les imines sont obtenues, sauf précision contraire, à partir des amines correspondantes dans une séquence multiréactionnelle sous vide en phase gazeuse dans laquelle intervient une réaction de chloration des amines (11) suivie d'une déshydrohalogénéation sur base solide (t-BuOK ou KOH).

Mode opératoire type : préparation de la Δ^1 -pyrroline 2

L'appareillage utilisé est constitué de deux réacteurs (\emptyset_{int} 3 cm, L 40 cm) branchés en série sur une ligne de vide. Le premier, maintenu à température ordinaire, est rempli à demi-section de NCS (29,4 g ; 0,2 mole) ; le second, chauffé à 80°C , est chargé de potasse préalablement déshydratée (28,5 g ; 0,5 mole). Une entrée de cosolvant et un doigt froid sont placés à la sortie du second réacteur (Schéma 7). L'ensemble est dégazé pendant deux heures sous 10^{-3} torr avant utilisation. La pyrrolidine (3,5 g ; 0,05 mole) est alors régulièrement vaporisée en trois heures environ. Les produits formés sont condensés sur le doigt froid. La Δ^1 -pyrroline 2 (3,21 g ; $4,7 \cdot 10^{-2}$ mole) est obtenue avec un rendement de 93 %. Lorsque le t-BuOK est utilisé comme base solide, un piège en U refroidi à -85°C est inséré entre le second réacteur et le doigt froid. RMN 1H δ : 1,83 (m, 2H) ; 2,53 (m, 2H) ; 3,77 (m, 2H) ; 7,60 (m, 1H). RMN ^{13}C δ : 20,3 (t) ; 36,7 (t) ; 60,7 (t) ; 167,4 (d). IR ($\nu_{cm^{-1}}$) : 2960 (F), 2883 (F), 1620 (M) ($\nu_{C=N}$), 1465 (F), 1390 (F), 1185 (F), 763 (M). Au réchauffement, le trimère de la Δ^1 -pyrroline est observé et caractérisé par comparaison de ses caractéristiques spectrales avec celles décrites dans la littérature (6,34).

Notes importantes : - Les mêmes quantités de réactifs solides sont employées aussi bien pour des réactions préparatives qu'analytiques.

- Toute modification de l'appareillage (pompe, réacteurs, ...) nécessite une recherche préalable des conditions optimales de réaction.



Δ¹-pipéridine 1

La Δ¹-pipéridine **1** est obtenue selon le mode opératoire général à partir de la pipéridine (rdt : 90 %). Lorsque le t-BuOK est utilisé comme base solide, le t-BuOH formé est partiellement séparé de l'imine par piégeage à -80°C à la sortie du réacteur de déshydrohalogénéation; l'imine **1** est obtenue accompagnée de 10 à 30 % de t-BuOH. RMN ¹H δ : 1,68 (m, 2H) ; 1,75 (m, 2H) ; 2,20 (m, 2H) ; 3,42 (m, 2H) ; 7,70 (m, 1H). RMN ¹³C δ : 18,5 (t) ; 22,0 (t) ; 28,5 (t) ; 48,1 (t) ; 163,6 (d). IR (ν_{cm-1}) : 2980 (F), 1650 (F) (ν_{C=N}), 1370 (F). Au réchauffement, le trimère de la Δ¹-pipéridine est isolé et caractérisé par comparaison de ses caractéristiques spectrales avec celles décrites dans la littérature (6, 34).

Azétine-1 3

L'azétine **3** est obtenue avec un rendement de 96 % selon le mode opératoire général à partir de l'azétidine en utilisant le t-BuOK à 110°C comme base solide ; le t-BuOH formé dans la réaction est efficacement éliminé par un piège à -90°C placé à la sortie du réacteur de déshydrohalogénéation. RMN ¹H δ : 3,09 (t, 2H, ³J = 2,8 Hz) ; 4,00 (t, 2H) ; 8,22 (s, 1H). RMN ¹³C δ : 36,1 (t, J_{C-H} = 142,0 Hz) ; 58,8 (t, J_{C-H} = 150,5 Hz) ; 187,0 (d, J_{C-H} = 182 Hz). IR (ν_{cm-1}) : 3120 (f), 2970 (f), 2940 (f), 2860 (M), 1563 (F) (ν_{C=N}), 1413 (F), 1280 (F), 1200 (M), 1110 (M), 1010 (M), 890 (F), 860 (F). UV (pentane, -20°C) : 220 nm (ε = 80 ± 10). L'azétine **3** est un composé qui, à l'état pur, se polymérise rapidement au réchauffement à température ordinaire. Sa demi-vie a été mesurée par RMN du proton : elle est d'environ neuf heures en solution (CDCl₃) dans des tubes dégazés et de trois jours dans le même solvant, en présence d'hydroquinone.

Aza-2 butadiène 9

L'appareillage utilisé est constitué de deux réacteurs (Ø int 3 cm, L 35 cm) branchés en série, d'un piège en U refroidi à -90°C, d'un four de thermolyse à 500°C et d'un doigt froid (Schéma 8). Le premier réacteur maintenu à température ambiante, est rempli à demi-section de NCS solide (29,4 g ; 0,2 mole) et le second, chauffé à 110°C, est chargé de t-BuOK (56,5 g ; 0,5 mole). L'aza-2 butadiène **9** est obtenu selon le mode opératoire général, avec un rendement de 92 % à partir de l'azétidine. RMN ¹H δ : δ_{Ha} 5,24 (dd, J_{HaHc} = 7,1 Hz, J_{HaHb} = 0,8 Hz) ; δ_{Hb} 5,56 (dd, J_{HbHc} = 14,8 Hz) ; δ_{Hc} 6,97 (dd) ; δ_{Hd} 7,31 (d, J_{HdHe} = 16,7 Hz) ; δ_{He} 7,59 (d). RMN ¹³C δ : 116,5 (t) ; 148,7 (d) ; 153,4 (t). IR (film) (ν_{cm-1}) : 3200 (M), 2900 (F), 2880 (F), 1627 (F), 1610 (F), 1450 (M), 1380 (M), 1370 (M), 1350 (M), 1225 (f), 1150 (f), 1040 (F), 910 (M). Au réchauffement, seuls des polymères sont observés (6).

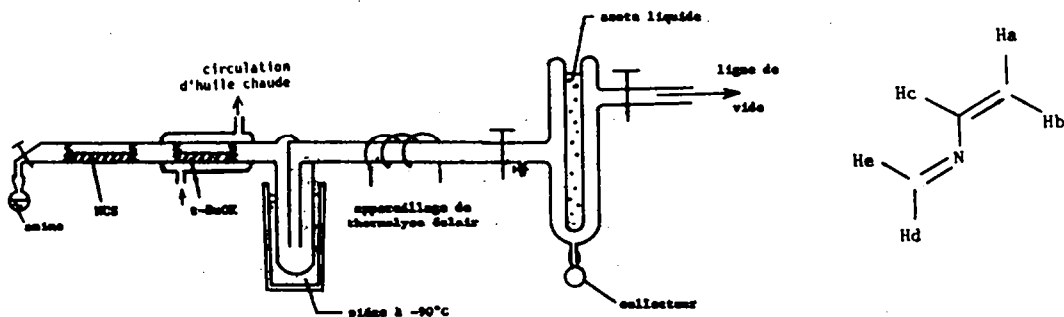


Schéma 8

Dihydro-5,6 pyridine 4

- Préparation par réaction de type VGSR

La dihydro-5,6 pyridine **4** est obtenue à partir de la tétrahydro-1,2,5,6 pyridine **11** selon le mode opératoire général ; la potasse ou le t-BuOK chauffés à 60°C sont indifféremment utilisés comme base solide (rdt 22 %). On note par RMN ¹H à basse température la présence de produits secondaires : la pyridine **12** (35 %) et la tétrahydropyridine **11** (30 %). Cette approche est uniquement analytique.

Préparation par réaction de thermolyse éclair

L'aza-1-bicyclo[2,2,2] octène-1 13, F : 51-52°C, préparé selon (23) ou par déshydrohalogénéation de 14 (t-BuOK, DMSO, 60°C, Rdt 30 %) et purifié par CPV (DC 550, 3 m, GAw 5 %, θ : 130°C). RMN ^1H δ : 1,2-1,9 (m, 4H) ; 2,2-3,1 (m, 5H) ; 6,52 (d, J = 5 Hz, 1H). IR (CDCl₃) ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$) : 3050 (M), 2940 (F), 2875 (M), 1603 (M), 1450 (M), 1365 (M), 1245 (F), 1157 (M), 1090 (M), conduit par thermolyse-éclair à 520°C, à côté d'éthylène et du précurseur (70 %) à l'imine 4. RMN ^1H δ : 3,23-3,82 (m, 2H) ; 5,93-6,20 (m, 2H) ; 7,88 (m, 1H). RMN ^{13}C δ : 45,5 ; 121,5 ; 136,8 et 157,8 (le dernier carbone n'a pas été attribué). IR ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$) : 1580, 1645 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ et $\nu_{\text{C}=\text{N}}$). Au réchauffement, seuls des polymères sont observés. Lorsque la thermolyse éclair est effectuée à une température supérieure à 600°C, l'imine 4 n'est plus observée. Le principal produit de réaction est alors le pentène-2 nitrile Z (65-70 %) accompagné de l'isomère E et de pyridine.

Azirine 5

L'appareillage est constitué d'un réacteur de déshydrohalogénéation, d'un piège en U refroidi à -90°C et d'un four de thermolyse chauffé à 500°C (Schéma 9). L'azirine 5 est obtenue avec un rendement de 50 % à partir du chloroéthylazide 20. Elle est accompagnée de produits secondaires observables en RMN : l'acétonitrile 16 (36 %), l'isoacétonitrile 17 (3 %). RMN ^1H δ : 1,26 (d, 2H, J = 2,05 Hz) ; 9,93 (t, 1H). RMN ^{13}C δ : 14,4 (J_{13C-H} = 190 Hz, J_{13C-C-H} = 8,5 Hz), 164,2 (J_{13C-H} = 244,1 Hz ; J_{13C-C-H} = 2,5 Hz). IR ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$) : 3060 (F), 2978 (F), 2910 (M), 1648 (F), 1460 (M), 1440 (M), 1360 (f), 1230 (M), 1048 (M), 965 (F). UV (pentane) (λ_{max}) : 229 nm.

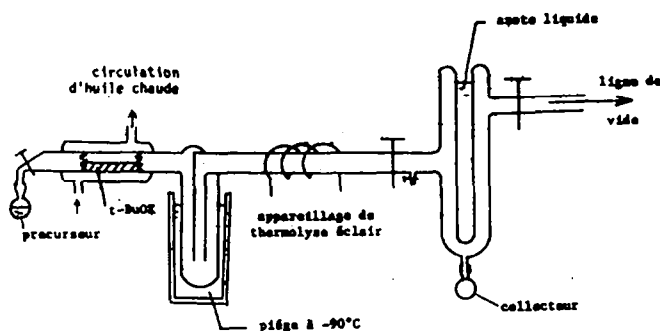


Schéma 9

Mise en évidence de la céténimine 21

La céténimine 21 est trop instable pour être caractérisée par RMN, même à très basse température. Elle a été mise en évidence en IR par condensation de thermolysat sur une pastille de KBr refroidie à -196°C. On note à côté des bandes caractéristiques des produits 5, 16 et 17, la présence d'une bande $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ à 2038 cm^{-1} (30), également obtenue dans le spectre infra-rouge des produits de thermolyse des adduits 22-24 (voir ci-dessous).

Synthèse univoque de la céténimine 21

Les adduits de Diels-Alder 22 et 23 sont préparés à température ambiante et en présence de tamis moléculaire 3 Å (20 g), par action durant cinq jours d'un courant d'ammoniac gazeux, sur la cétone correspondante (10 mmoles) (35,36) en solution dans le THF (40 cm^3). Après évaporation du solvant, l'imine primaire 22 est recristallisée dans le mélange toluène-hexane (50-50) ; l'imine 23 n'a pu être recristallisée du fait de son caractère très hygroscopique.

Imine 22 : rdt 70 %, F : 175°C ; RMN ^1H δ : 2,44 (d, J = 2,8 Hz, 2H) ; 4,45 (t, J = 2,8 Hz, 1H) ; 4,82 (s, 1H) ; 7,27 (m, 8H) ; 8,98 (s large, 1H). IR (KBr) ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$) : 3200 (M), 1655 (F) ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1455 (M), 1365 (M), 1180 (M), 1070 (F), 985 (M), 940 (M), 750 (F), 535 (F).

Imine 23 : RMN ^1H δ : 1,8-2,2 (m, 2H) ; 3,93 (m, 1H) ; 4,28 (m, 1H) ; 6,48 (m, 2H) ; 6,95 (m, 2H) ; 8,80 (s large, 1H). IR (NaCl) ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$) : 3200 (M), 1660 (F) ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1605 (M), 1460 (M), 1340 (M), 1175 (M), 1050 (F).

Les imines 22 et 23 sont thermolysées à 800°C sous 10^{-5} torr dans un tube de quartz vide (ϕ_{int} 1,6 cm, L 10 cm) et les produits condensés à -196°C sur la lame d'un cryostat. L'analyse à cette température des spectres IR montre la présence, à côté d'acétonitrile, de la céténimine ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 2038 cm^{-1}), valeur en accord, compte tenu des différences de conditions expérimentales, avec celle précédemment décrite (30). La disparition de cette bande vers -150°C, qui n'est pas accompagnée d'un accroissement des absorptions de l'acétonitrile, peut ainsi être attribuée à une polymérisation et non pas à une tautomérisation de la céténimine. L'anthracène ou le naphthalène également formés sont récupérés à la sortie du four avec un rendement d'environ 80 % par rapport aux imines 22 et 23 respectivement ; le rendement en céténimine piégée ne peut être précisé, compte tenu de la trop grande réactivité de ce composé et de la technique utilisée pour sa mise en évidence.

La chloramine 25 est obtenue à partir de l'aminonorbornène 26 (37) dans une réaction de chloration gaz-solide sous vide à 20°C ; rdt : 70 %. RMN ¹H δ : 1,44 (m, 4H) ; 2,98 (m, 4H) ; 6,08 (m, 2H). IR (ν_m-1) : 3280 (M), 3060 (M), 2966 (F), 2896 (M), 2860 (M), 1657 (f), 1435 (M), 1093 (M), 1028 (F), 948 (M), 878 (M), 700 (F). L'aminonorbornène 24 est obtenu par déshydrohalogénéation basique de la N-chloramine 25 sur t-BuOK solide sous vide à 55°C. Rdt : 70 %. RMN ¹H δ : 1,30 (m, 2H) ; 1,55 (m, 2H) ; 3,41 (m, 3H) ; 5,88 (m, 2H) ; 9,96 (s, 1H). Ces deux réactions (26→25 et 25→24), ainsi que la thermolyse éclair de 24, effectuée à 850°C, sont réalisées à la suite sur une même ligne de vide et les produits finaux, analysés comme ci-dessus par IR à 77 K, montrent ici encore, entre autres, la présence de la bande caractéristique de la céténimine à 2038cm⁻¹.

BIBLIOGRAPHIE

1. Ce travail fait partie de l'étude générale des imines réactives ; pour la synthèse des imines linéaires, voir J.C. Guillemin, J.M. Denis, ce journal, article précédent.
2. Cette étude a fait l'objet de communications préliminaires : a) J.C. Guillemin, J.M. Denis, A. Lablache-Comblat, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 468 ; b) J.C. Guillemin, J.M. Denis, M.C. Lasne, J.L. Ripoll, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 238 ; c) M.C. Lasne, J.L. Ripoll, J.C. Guillemin, J.M. Denis, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 3847. d) Les imines cycliques présentées dans ce travail ont été caractérisées par spectroscopie photoélectronique ; leur préparation a été réalisée en utilisant les réactions gaz-solide sous vide : R. Dammel, H. Bock, J.M. Denis, *Chem. Phys. Lett.*, 1983, 102, 239 ; H. Bock, R. Dammel, *Chem. Ber.*, sous presse.
3. Pour des ouvrages sur les imines, voir : "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double-Bond", Patai S. Ed., Wiley Interscience, New-York, 1977 ; "Chemistry of Double-Bonded Functional Group", Patai S. Ed., Wiley Interscience, New-York, 1972. D.H.R. Barton, W.D. Ollis, "Comprehensive Organic Chemistry", Pergamon Press, 1979, vol. 2.
4. U. Schmidt, H. Poisel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1977, 16, 777 ; F.E. Scully, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 1515 ; S.J. Danishevsky, C. Vogel, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 3916.
5. Y. Nomura, K. Ogawa, Y. Takeuchi, S. Tomoda, *Chem. Lett.*, 1977, 693.
6. G.A. Kraus, K. Neuenschwander, *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 4791.
7. A.B. Levy, A. Hassner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 2051 ; A. Hassner, A.B. Levy, E.E. McEntire, J.E. Galle, *J. Org. Chem.*, 1974, 39, 585 ; G. Szeimies, U. Siefken, R. Rinck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1973, 12, 161 ; J. Harnisch, G. Szeimies, *Chem. Ber.*, 1979, 112, 3914.
8. R.G. Kostyanovsky, V.I. Markov, I.M. Gella, Kh. Khafizov, V.G. Plekhanov, *Org. Mass. Spectrom.*, 1972, 6, 661.
9. T.S. Cantrell, *J. Org. Chem.*, 1977, 42, 4238.
10. P. de Mayo, A.C. Weedon, R.W. Zabel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1980, 881 ; K.E. Wilzbach, D.J. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 2178.
11. J.C. Guillemin, J.M. Denis, *Synthesis*, 1985, 1131.
12. B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 2873.
13. R. Bonnet, V.M. Clark, A. Giddey, A. Todd, *J. Org. Chem.*, 1959, 24, 2087.
14. A. Hassner, J.O. Currie, J.A. Steinfeld, R.F. Atkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 2982.
15. B. Yang, B. Kim, W. Chang, T. Hamada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, 729.
16. H. Böhme, A. Ingendoh, *Chem. Ber.*, 1979, 112, 1297.
17. Pour une revue, voir : V. Eisner, J. Kuthan, *Chem. Rev.*, 1972, 72, 1.
18. Pour des revues, voir : S. Chaykin, *Ann. Rev. Biochem.*, 1967, 36, 149 ; H. Sund, K. Dickmann, K. Wallenfells, *Advan. Enzym.*, 1972, 24, 469.
19. N.C. Cook, J.E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 3283.
20. N. Bodor, R. Pearlman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 4946 ; S. Bohm, J. Kuthan, *Collect. Czechoslovak. Chem. Commun.*, 1981, 46, 2068.
21. (a) J.M. Denis, R. Niamayoua, M. Vata, A. Lablache-Comblat, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 515 et ref. internes. (b) C.A. Grob, A. Kaiser, E. Renk, *Helv. Chim. Acta*, 1957, 2170.
22. Pour une revue, voir : G. L'Abbé, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1975, 14, 775.
23. (a) R.G. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 2389 ; (b) H. Bock, R. Dammel, S. Aygen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 7681.
24. R.H. Wiley, J. Moffat, *J. Org. Chem.*, 1957, 22, 995. L'azide vinylique 19 est un composé extrêmement instable, connu pour exploser à une légère élévation de température ; il a explosé plusieurs fois au laboratoire lors de son refroidissement sous vide.
25. M. Bogey, J.L. Destombes, J.M. Denis, J.C. Guillemin, *J. Mol. Spectrosc.*, 1986, 115, 1.
26. L.L. Lohr Jr., M. Manamura, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 5541. Nous remercions le Professeur L.L. Lohr pour ses intéressants commentaires (communication personnelle).
27. K. Isomura, H. Taniguchi, M. Mshima, M. Fujio, Y. Tsuno, *Org. Magn. Res.*, 1977, 9, 559.
28. N. Müller, D.E. Pritchard, *J. Chem. Phys.*, 1959, 31, 1428.
29. H.J. Bestmann, J. Lienert, L. Moh, *Liebigs Ann. Chem.*, 1968, 718, 24.

30. M. E. Jacox, D.E. Milligan, J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 278 ; M.E. Jacox, Chem. Phys., 1979, 43, 157.
31. Le spectre de microonde de la cétéimine 21 a été depuis obtenu par thermolyse de 22 : M. Rodler, R.D. Brown, P.D. Godfrey, L.M. Tack, Chem. Phys. Lett., 1984, 110, 447.
32. H. Gunther, H. Seel, Org. Magn. Res., 1976, 8, 299 ; K.B. Wiberg, C.J. Nist, J. Am. Chem. Soc., 1961, 83, 1226 ; R.C. Lord, R.W. Walker, J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 2518 ; E.A. Hill, J.D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, 2047.
33. L.J. Bellamy, "The Infra-Red Spectra of Complex Molecules", Chapman & Hall, Londres, 1975.
34. C. Schöpf, F. Oechler, Liebigs Ann. Chem., 1936, 523, 1 ; H. Kessler, H. Möhrle, G. Zimmermann, J. Org. Chem., 1977, 42, 66 ; G.P. Claxton, L. Allen, J.M. Grisar, Org. Synth., 56, 118.
35. S. Wawzonek, J.V. Hallum, J. Org. Chem., 1953, 18, 288.
36. C.H. Cimarusti, J. Wolinsky, J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 113.
37. J.K. Stille, K.N. Sannes, J. Am. Chem. Soc., 1972, 94, 8494.