

PRESENTATION DES REACTIONS GAZ-SOLIDE SOUS VIDE (VGSR)

Les réactions gaz-solide sont utilisées aussi bien au laboratoire que dans l'industrie. Elles sont réalisées en général à pression atmosphérique, soit en régime statique (la phase vapeur est mise en présence du solide dans un domaine délimité sous la pression atmosphérique), soit en régime dynamique (le substrat est entraîné par un gaz vecteur au travers ou à la surface du réactif solide (10)). Les réactions gaz-solide sous vide ont, par contre, été peu utilisées (11). Elles permettent cependant, comme la FVT, grâce à la haute dilution, d'éviter les réactions intermoléculaires et ainsi d'accéder à des entités réactives. Nous avons généralisé cette technique en utilisant différents réactifs solides stables ; ils permettent de réaliser des réactions chimiques variées telles que des réactions de N-chloration (12), d'oxydation (13), de déshydrohalogénéation (1b), ... Les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant un réacteur à lit lâché ; il évite de cette façon les pertes de charges et un séjour trop long des espèces dans le réacteur (voir schéma 2). Ces réactions s'effectuant à températures relativement basses (inférieures à 150°C), il est possible d'accéder à des systèmes cumulant à la fois réactivité chimique et instabilité thermique (14).

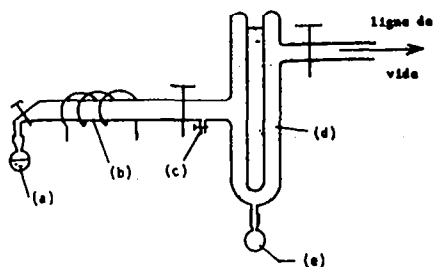


Schéma n° 1 :

Schéma de principe d'une réaction de thermolyse-éclair (FVT)

- (a) : introduction du substrat ;
- (b) : four de thermolyse ;
- (c) : introduction du cosolvant ;
- (d) : doigt froid ;
- (e) : collecteur.

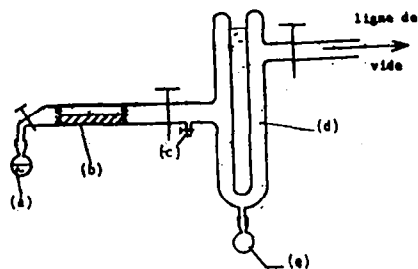


Schéma n° 2 :

Schéma de principe d'une réaction gaz-solide sous vide (VGSR)

- (a) : introduction du substrat ;
- (b) : réacteur gaz-solide ;
- (c) : introduction du cosolvant ;
- (d) : doigt froid ;
- (e) : collecteur.

LA METHANIMINE 1

La thermolyse éclair de l'aza-2 bicyclo [2,2,1] heptène-5 2a ou de l'aza-2 bicyclo [2,2,2] octène-5 (2b) (15) conduit par réaction de rétro-Diels-Alder à l'obtention de la méthanimine 1 et du diène cyclique correspondant, caractérisés par spectroscopie de RMN du proton et du carbone à -100°C et infra-rouge sur cryostat à 77K (Schéma 3, voie a).

La déshydrohalogénéation des N-chloramines dialkylées a été largement utilisée pour la préparation d'imines stables (16). Cette réaction appliquée à la N-chlorométhylamine 3 (12) dans des conditions gaz-solide sous vide (VGSR) en utilisant la potasse ou le t-BuOK solide permet d'accéder à la méthanimine 1 attendue. Des quantités préparatives de produit ne peuvent toutefois être synthétisées aisément du fait de la décomposition partielle de la N-chloramine lors de sa revaporisation. Il est, en conséquence, préférable de réaliser les réactions de N-chloration et de déshydrohalogénéation dans une même ligne de vide selon une séquence multiréactionnelle en phase gazeuse (17). La méthanimine 1 est ainsi obtenue avec un rendement de 65% par rapport à la méthylamine précurseur (Schéma 3, voie b). Elle est accompagnée d'une quantité variable (5-10%) de N-méthylidèneméthylamine 4 dont la formation est probablement due à la réduction partielle par le t-BuOK solide de la N-chloramine 3 en N-méthylamine, addition de cette dernière sur la méthanimine et élimination d'ammoniac à partir de l'adduit formé (1b,18). La potasse s'est révélée être la meilleure base solide de par son coût peu élevé et la faible proportion de dérivés secondaires dans les produits de la réaction.

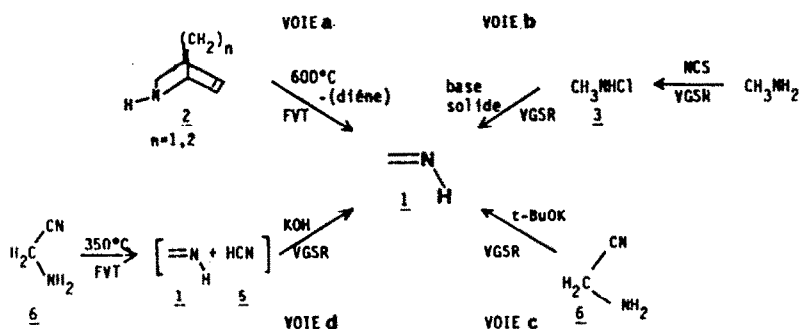


Schéma 3

Les α -aminonitriles tertiaires peuvent être dans certains cas, utilisés comme équivalents synthétiques des imines correspondantes (19). Ainsi, la déshydrocyanation des N-alkylaminoacétonitriles par un organolithien ou magnésien a permis de piéger chimiquement les imines intermédiaires formées (20). Nous avons détecté, dans le spectre de microonde de l' α -aminonitrile 6 enregistré à température ordinaire, la présence en faibles quantités de l'imine 1 et de l'acide cyanhydrique 5. Ce nitrile peut donc être considéré comme une imine protégée (1d). La déshydrocyanation de l'aminonitrile 6 sur t-BuOK solide chauffé à 70°C (VGSR) conduit à la méthanimine 1 en quantité préparative avec un rendement supérieur à 80 % (Schéma 3, voie c). Le t-BuOH formé est éliminé par un piège à -85°C branché sur la ligne de vide. La seule impureté détectée est l'ammoniac ; sa présence est d'autant plus importante que la température de réaction est élevée. Le rendement est encore amélioré si l'on réalise un couplage FVT/VGSR sur une même ligne de vide ; la déshydrocyanation est dans ce cas thermique, la base intervenant pour neutraliser l'acide cyanhydrique formé. Cette dernière approche constitue la meilleure préparation de la méthanimine 1. L'imine 1 est obtenue de façon préparative avec un excellent rendement (92 %) et une grande pureté (Schéma 3, voie d).

La méthanimine 1 est un composé très réactif qui se polymérise même à basse température (< -110°C) en absence de solvant. En solution, elle peut être conservée à -90°C ; une polymérisation et une oligomérisation en hexaméthylènetétramine sont observées au réchauffement à partir de -70°C. Elle s'additionne sur 5 même à très basse température : seul 6 est observé lorsque les entités 1 et 5 formées par thermolyse-éclair de 6 sont condensées sur une pastille de KBr refroidie à 4K par de l'hélium liquide (1d).

La méthanimine a été caractérisée par spectroscopie infra-rouge à -196 C sur cryostat ($\nu_{C=N}$ 1638 cm⁻¹) (5c) et par RMN du proton et du carbone 13 à -90°C. Le spectre de RMN du proton a été analysé comme un système ABX et le spectre du carbone comme la partie X d'un spectre ABMX (1a). En particulier, les valeurs des constantes de couplage trans ($^3J_{HaHc} = 25,2$ Hz) et cis ($^3J_{HaHb} = 17,0$ Hz) sont beaucoup plus grandes que celles généralement observées pour les alcènes.

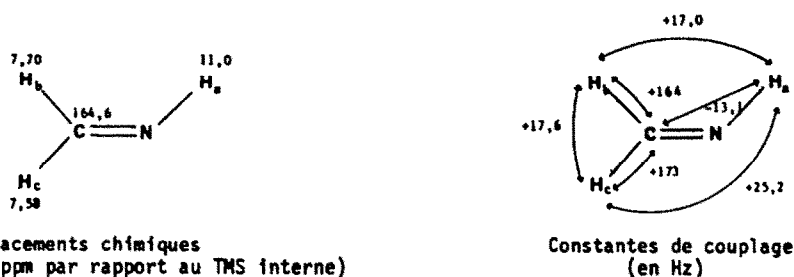
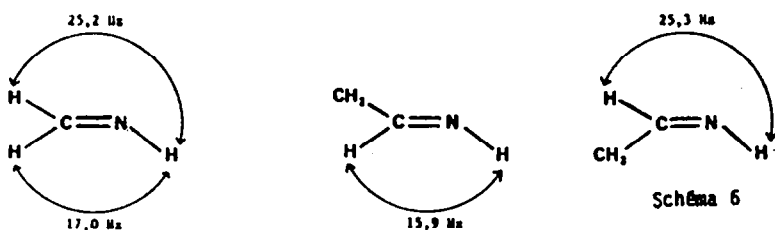
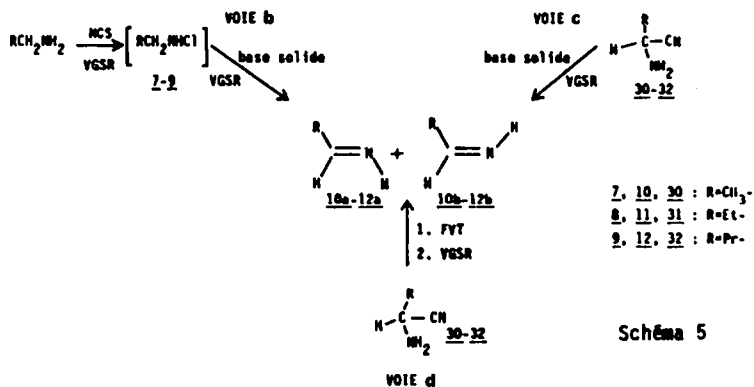


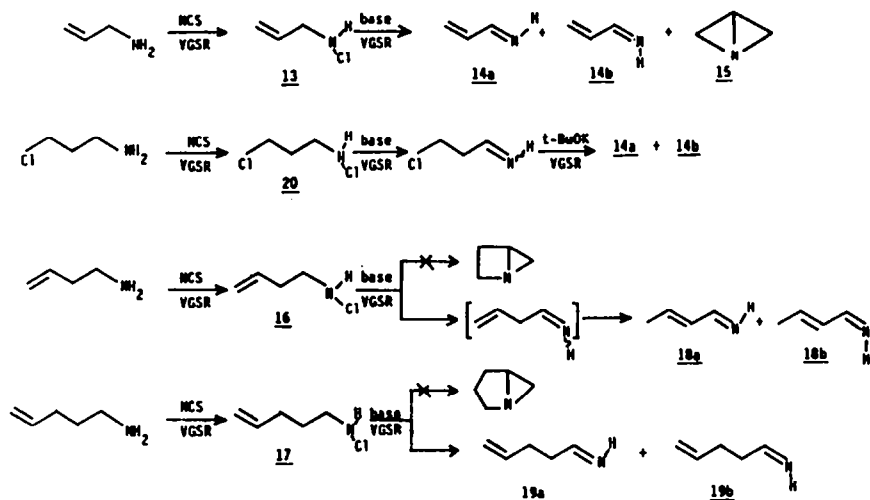
Schéma 4

LES ALDIMINES E et Z N-NON SUBSTITUEES

Les voies b, c et d ont été utilisées pour la synthèse des aldimes E et Z N-non substituées. La séquence chloration des amines primaires et déshydrohalogénéation des N-chloramines formées 7-9 conduit aux aldimes E 10a-12a et Z 10b-12b attendues (Schéma 5, voie b) avec un rendement de l'ordre de 75 % (RMN, basse température).



L'attribution des isomères E et Z a été effectuée par comparaison des constantes de couplage cis et trans avec celles du composé non-substitué 1 (Schéma 6). La déshydrohalogénéation de la N-chloroallylamine 13 conduit au mélange des deux azadiènes E 14a et Z 14b (rapport E/Z : 70/30 ; rdt : 30 %) et d'un composé bicyclique, l'aza-1 bicyclobutane 15 (rdt : 50 %)(21); un mélange analogue a été observé en série aromatique (22). Cette approche constitue la meilleure voie d'accès au composé bicyclique 15, le produit pur étant obtenu par distillation, après polymérisation au réchauffement des aldimes 14a et 14b. De tels composés d'insertion ne sont pas observés lors de la déshydrochloration des homologues supérieurs 16 et 17 où seules les aldimes 18a-18b et 19a-19b sont respectivement obtenues. Les aza-1-diènes 14a et 14b peuvent toutefois être obtenus d'une manière univoque en utilisant une séquence différente faisant intervenir une double déshydrohalogénéation à partir de la N-chloro-(chloro-3 propyl)amine 20 (Schéma 7)(23).



Le mécanisme de l'élimination de HCl a été déterminé par la séquence chloration-élimination effectuée à partir d'une molécule marquée, la N,N-didéutéropropylamine. Les imines N-déutériées 22a et 22b, caractéristiques d'une β -élimination ne sont pas observées, le deutérium étant retrouvé sur l'oxygène du tert-butanoï. Seules sont observées les imines 22c et 22d caractéristiques d'une α -élimination. Ce mécanisme est confirmé lors de la déshydrochloration des N-chloramines primaires dialkylées acycliques 23 ou cycliques 24 et 25 (Schéma 8) : le produit majoritaire correspond à la migration d'un groupement alkyle entraînant en série cyclique un agrandissement de cycle. Dans les produits de déshydrohalogénéation de la N-chloramine 24, on observe en particulier la présence de l'azétine 28, caractérisée par comparaison avec le spectre de RMN ^1H obtenu par synthèse univoque (28). La cyclopropylimine n'a pas été observée en solution à basse température dans les produits secondaires de la réaction. Elle a été, par contre, détectée en phase vapeur, par spectroscopie photoélectronique avec un appareillage semblable à celui que nous utilisons (1e).

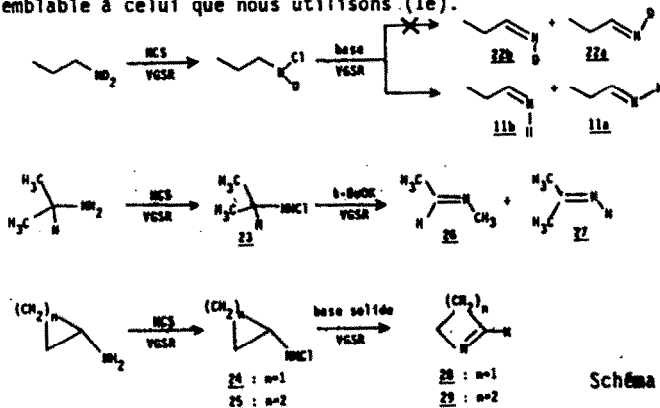


Schéma 8

Les α -aminonitriles N-non substitués 30-32 vaporisés sur un banc de t-BuOK à 70°C conduisent, avec un rendement de l'ordre de 80 % et une pureté voisine de 90 %, aux aldimes E 10a-12a et Z 10b-12b (Schéma 5, voie c) ; le rapport E/Z est identique à celui précédemment observé dans la déshydrochloration. Ces mêmes dérivés peuvent aussi être obtenus par couplage FVT/VGSR. Comme dans le cas du composé parent, cette séquence multiréactionnelle constitue la meilleure approche (rdt 90 %, pureté 95 %)(Schéma 5, voie d).

La rigidité de la double liaison carbone-azote entraîne l'existence de deux isomères E et Z pour les azométhines N-substituées (24), l'isomère E étant majoritaire. Il a été montré que l'isomérisation des cétimines N-non substituées s'effectuait par réaction d'échange bimoléculaire du proton (température de coalescence voisine de -20°C)(24a). Nous avons observé que le rapport E/Z des aldimes N-non-substituées 10-12, 14 ne dépendait pas de l'approche synthétique, qu'elle soit thermique ou basique, mais était fonction uniquement de la nature des substituants (tableau 1). Ce résultat est en faveur d'un équilibre thermodynamique à basse température. Nous n'avons pu toutefois déterminer l'énergie d'activation de cette isomérisation, l'oligomérisation intervenant au réchauffement vers -50°C, bien avant la température de coalescence.

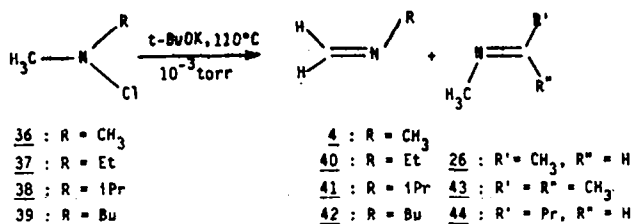
Les imines 10-12 présentent à -196°C une absorption $\nu_{\text{C=N}}$ vers 1640 cm^{-1} (tableau 1) ; les isomères E et Z n'étant pas différenciés en infra-rouge. Les spectres de RMN du proton et du carbone ont été dressés à basse température ($\text{CD}_2\text{Cl}_2 + \text{CCl}_3\text{F}$; -90°C). Les données les plus caractéristiques sont rapportées tableau 1. Le proton situé sur l'azote résonne à bas champ ; le déblindage est plus important pour le proton de l'isomère E que pour celui de l'isomère Z ($\Delta\delta = 0,15$ ppm). Comme pour les autres hétérooléfinés, le proton de l'imine lié au carbone sp^2 résonne à plus haut champ lorsqu'il est situé en position cis de la paire libre ($\Delta\delta = 0,4$ ppm)(25). La stabilité des imines 10-12 est légèrement supérieure à celle de la méthanimine (polymérisation à une température supérieure à -60°C).

Tableau 1. Principales caractéristiques spectroscopiques des aldéimines E et Z 10-12, 14, 18 et 19.

Composé (E/Z (%))	RMN ¹ H (δ ppm)				RMN ¹³ C (δ ppm)				I.R. ν _{C=N} (cm ⁻¹) (-196°C)
	Isomère E		Isomère Z		Isomère E		Isomère Z		
	>C=N-H	-N=C-H	>C=N-H	-N=C-H	-N=C<	-N=C-C<	-N=C<	-N=C-C<	
<u>10</u> (68/32)	9,95	8,09	9,73	7,73	170,5	24,3	170,1	27,2	1642
<u>11</u> (73/27)	9,57	8,23	9,50	8,19	176,7	29,4	176,4	32,3	1639
<u>12</u> (75/25)	10,20	7,83	10,00	7,37	175,1	40,3	174,7	42,8	1640
<u>14</u> (73/27)	10,19	8,31	10,00	7,94	171,0	138,4	170,0	137,0	1631
<u>18</u> (73/27)	9,64	8,22	9,51	7,75	171,9	144,2	170,9	142,6	1633
<u>19</u> (74/26)	10,02	8,09	9,83	7,70	174,5	57,0	173,5	56,6	1640

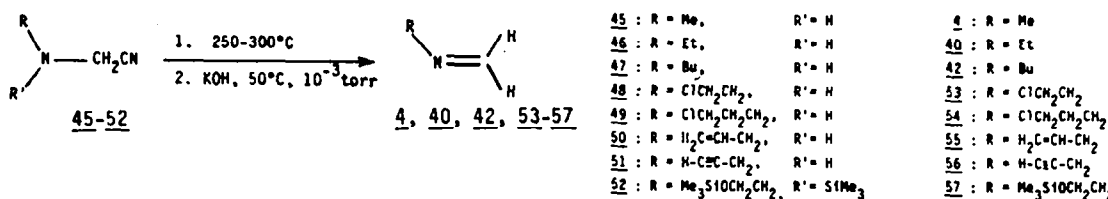
LES N-METHYLIDENEAMINES

La réaction de déshydrohalogénéation sur t-BuOK (voie b) est applicable aux N-chloramines di-alkylées. La méthylidèneéthylamine 4 est ainsi obtenue à partir de la N-chlorodiméthylamine 36 avec un rendement pratiquement quantitatif (12). Les N-chloro N-méthylamines dissymétriques 37-39 conduisent, avec un rendement de l'ordre de 90 %, à un mélange d'aldéimines dans lequel le produit cinétique, la méthylidèneamine, est largement majoritaire (> 70 % par analyse RMN)(équation 1). La régiosélectivité est donc meilleure que celle observée en solution pour la synthèse d'imines stables (27). L'intérêt synthétique de cette approche est toutefois limité par l'obtention d'un mélange des deux imines isomères inséparables.



Equation 1

La déshydrocyanation par le t-BuOK solide à 80°C, dans une réaction gaz-solide des α-aminonitriles 45-47, conduit aux méthylidèneamines 4, 40 et 42 avec un bon rendement (80 %) et une pureté satisfaisante (> 90 %). Cette réaction est difficilement applicable aux dérivés fonctionnalisés 48-52, le t-BuOK provoquant des réactions secondaires à la température de réaction. Pour palier à cet inconvénient, nous avons utilisé le couplage FVT/VGSR (équation 2). Dans ces conditions, la déshydrocyanation est provoquée par thermolyse, la base (KOH à 50°C) n'intervenant que comme agent de neutralisation de l'acide cyanhydrique. Les imines fonctionnalisées 53-58 peuvent ainsi être obtenues avec d'excellents rendements et une pureté satisfaisante (> 90 %) en quantités analytiques. Toutefois, du fait de l'instabilité des α-aminonitriles précurseurs, la réaction est difficilement conduite sur des quantités importantes de réactifs.



Equation 2

Deux cas particuliers ont été observés :

- la thermolyse du N-(chloro-2 éthyl)aminoacétonitrile 48 suivie de l'élimination de HCN sur la potasse solide conduit à l'imine 53. Lorsque le t-BuOK solide chauffé à 110°C est utilisé, l'aza-2 diène 59 est seul observé. Il est identifié par comparaison avec le produit obtenu par ouverture thermique de l'azetine 28 (28) (Schéma 9).

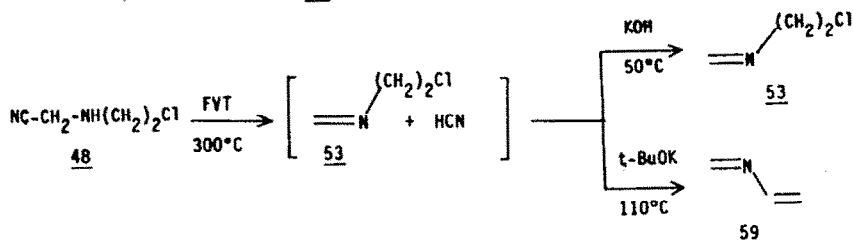


Schéma 9

- la structure du produit issu de la déshydrocyonation de l'aminonitrile 51 est fonction de la température de thermolyse : à 200°C, on obtient un mélange composé du dérivé acétylénique 56 attendu (60 %) et de l'allène isomère 58 (40 %). Ce dernier est obtenu seul lorsque la thermolyse est effectuée à 300°C (Schéma 10). L'isomérisation est thermique puisque la température de la base solide utilisée est la même dans ces deux expériences (29).

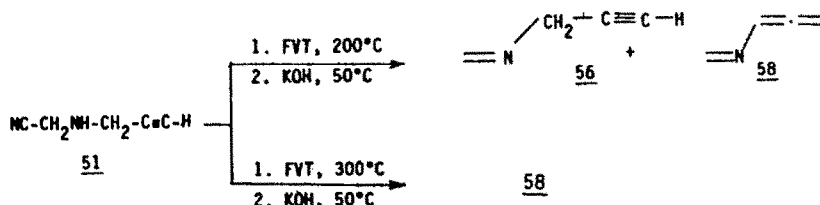


Schéma 10

Les spectres de RMN du proton et du carbone des N-méthylèneamines 4, 40-42 et 53-59 ont été dressés à basse température ($\text{CD}_2\text{Cl}_2 + \text{CCl}_3\text{F}$, -90°C). Le réchauffement au-dessus de -50°C des N-méthylèneamines 53, 56, 58 et 59 conduit à la formation de polymères. Dans les mêmes conditions, les imines 4, 40-42, 54, 55 et 57 conduisent aux trimères 60-67 caractérisés par comparaison avec des échantillons authentiques (30).

Tableau 2. Principales caractéristiques spectroscopiques des méthylidènealkylamines 4, 40-42, 53-59

Composé	RMN ^1H (ppm)			RMN ^{13}C		IR
	δ_{Ha}	δ_{Hb}	δ_{Hc}	$-\text{N}=\text{C}-\text{H}$	$\text{H}-\text{C}=\text{N}-\text{R}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (cm^{-1}) (-196°C)
<u>4</u>	7,07	7,46	3,40	154,9	50,8	1653
<u>40</u>	7,04	7,45	3,52	152,5	58,5	1648
<u>41</u>	7,00	7,44	3,22	150,1	64,6	1648
<u>42</u>	7,17	7,43	3,50	153,0	64,0	1648
<u>53</u>	7,27	7,50	3,84	156,4	64,5	1645
<u>54</u>	7,16	7,54	3,72	154,9	59,1	1648
<u>55</u>	7,15	7,46	4,10	154,5	66,1	1645
<u>56</u>	7,38	7,86	4,50	154,5	47,9	1605
<u>57</u>	7,06	7,39	3,50	154,9	65,5	1647
<u>58</u>	7,00	7,48	6,64	152,9	113,0	1610
<u>59</u>	7,15	7,48	6,97	153,4	148,7	1610

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été dressés 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 pour les spectres à température ordinaire et CD_2Cl_2 ou le mélange $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-CCl}_3\text{F}$ (1:4) pour les spectres à basse température. Toutes les valeurs seront données en ppm par rapport au TMS en référence interne. Le spectromètre infra-rouge est de type PERKIN-ELMER 157G. Les échantillons sont examinés en film liquide ou en solution dans des solvants chlorés (CHCl_3 , CDCl_3 , CCl_4). Les spectres IR des produits non-stabilisés sont enregistrés à partir d'échantillons déposés sous vide sur une pastille de KBr refroidie à -196°C (azote liquide) ou à -269°C (hélium liquide) en utilisant un cryostat de type Air Liquide. Le spectromètre de masse est de type Varian MAT 311.

APPAREILLAGE

L'ensemble de l'appareillage utilisé comprend une ligne de vide et un groupe de pompage.

La ligne de vide

La ligne de vide est constituée d'une entrée de substrat (a), d'un réacteur (b), d'un piège en U (c), d'une entrée de solvant (d), d'une entrée d'azote (e) et d'un doigt froid (f) à la base duquel est adapté un collecteur (g) (ballon, tube de RMN, etc...)(Schéma 11). L'ensemble est relié au groupe de pompage par l'intermédiaire d'un piège de garde. Les différents éléments constituant cette ligne sont, par souci de rationalisation, reliés entre eux par une succession de rodages sphériques male/femelle 41/25 de type Rotulex, munis de joints toriques en viton.

L'introduction des substrats est régulée par une vanne à pointe et la pression mesurée par une jauge Pirani.

Deux types de four de thermolyse-éclair ont été fabriqués : un four de 25 cm de longueur (\varnothing int : 1,5 cm) et un four de 90 cm de longueur (\varnothing int : 3 cm).

Le réacteur gaz-solide est composé d'un tube à double enveloppe (\varnothing int : 3 cm, longueur de 25 cm) qui est introduit dans le tube puis réparé horizontalement en demi-section entre deux tampons de laine de verre. Un thermostat à circulation d'huile de type Bioblock (ref. L33194) assure la régulation de la température.

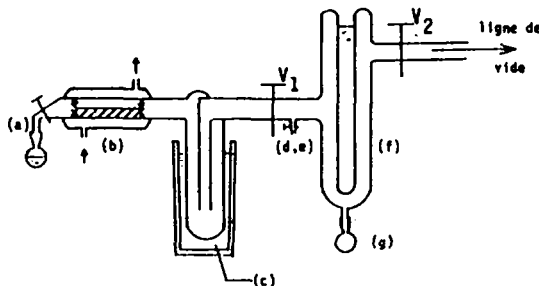


Schéma 11

Le groupe de pompage

Le vide est assuré par une pompe à palettes à deux étages de type EDWARDS E2M 80 d'un débit de $80 \text{ m}^3/\text{h}$ branchée en série sur une pompe Roots de type EDWARDS EH 500 ($400 \text{ m}^3/\text{h}$). Cet ensemble assure un vide statique très performant (10^{-3} mbar en tête de montage et 10^{-4} mbar en tête de pompe) et un vide dynamique lié à la grande puissance d'aspiration. Plusieurs manipulations décrites dans ce travail, portant en particulier sur la synthèse des aldimes par déshydrochloration des N-chloramines correspondantes, ont été réalisées avec une pompe à palette utilisée seule et possédant un débit de $10 \text{ m}^3/\text{h}$; les rendements sont légèrement inférieurs à ceux obtenus avec le groupe de pompage décrit ci-dessus.

Notes importantes :

- Les conditions expérimentales données pour chaque manipulation sont définies pour l'appareillage que nous venons de décrire. Toute modification du groupe de pompage, du diamètre ou de la longueur des réacteurs nécessite une recherche préalable des conditions optimales de réaction.
- la température du réactif solide et la longueur du lit léché sont choisis pour avoir un taux de transformation total du précurseur.

Prétraitement des réactifs solides

- L'agent de chloration, la N-chlorosuccinimide commerciale (NCS) est utilisée sans purification. Elle est préalablement dégazée sous 10^{-2} mbar pendant quelques heures pour éliminer toute trace d'eau.
- Le t-BuOK commercial (Aldrich ou Janssen) est directement utilisé. Il est dégazé à 110°C sous vide pendant quatre heures avant utilisation afin d'éliminer le t-BuOH formé par hydrolyse partielle et le solvant résiduel utilisé lors de sa préparation (THF).

- la potasse commerciale contient de 15 à 20 % d'eau. Sa déshydratation est effectuée selon le mode opératoire suivant : la potasse solide (100 g) est placée dans un récipient en acier inoxydable. L'ensemble est chauffé au bec Mecker. La potasse est déshydratée à une température supérieure à son point de fusion (500°C environ). Lorsque le dégagement gazeux est achevé, la potasse liquide est jetée sur une plaque métallique où elle se solidifie rapidement. Elle est alors concassée, puis pulvérisée en absence d'humidité.

MODE OPERATOIRE TYPE D'UNE REACTION EN PHASE GAZEUSE

Un réacteur de thermolyse-éclair ou de type gaz-solide est adapté en tête de ligne de vide (Schéma 11). L'ensemble est dégazé pendant plusieurs heures à la température de réaction. Lorsque le vide est satisfaisant ($< 5 \cdot 10^{-3}$ mbar), le doigt (f) est refroidi par de l'air liquide. Le substrat (précurseur) est alors vaporisé dans la ligne de vide par ouverture contrôlée de la vanne à pointeau (a) (deux grammes par heure environ). Les espèces formées sont immédiatement piégées sur le doigt froid (f) avec éventuellement un cosolvant introduit en (d). Lorsque la réaction est terminée, le doigt froid est isolé de la ligne de vide par les vannes V1 et V2 et remis à pression atmosphérique avec de l'azote sec (e). Le collecteur (g) est alors refroidi et l'air liquide chassé du réservoir ; les solvant et produit coulent rapidement dès leur fusion en (g) (voir Schéma 11).

REACTION DE DEBLOCAGE D'UN SEL D'AMMONIUM QUATERNAIRE

Dans un bicol de 250 ml muni d'une entrée d'azote et d'une agitation magnétique sont introduits le chlorhydrate d'un sel d'ammonium quaternaire (0,1 mole) et 100 ml de chloroforme anhydre. La solution hétérogène est refroidie par un bain de glace. Le sel en suspension est alors neutralisé par un courant d'ammoniac gazeux sec jusqu'à pH > 11 persistant. Le chlorure d'ammonium est ensuite précipité par addition de 50 ml d'un solvant apolaire (pentane, éther de pétrole, benzène...). Après filtration et concentration, on obtient l'amine libre avec un rendement de l'ordre de 90 %.

SYNTHESE DES N-CHLORAMINES

La préparation des N-chloramines primaires et secondaires est effectuée selon le mode expérimental général que nous avons précédemment décrit (12). Les produits obtenus sont susceptibles de se décomposer violemment et en conséquence ils doivent être manipulés avec précaution et conservés à basse température ($< -20^\circ\text{C}$). Ils ne sont pas isolés lors de la préparation des imines (Schéma 12).

Synthèse des N-chloramines primaires

. N-chloro chloro-3 propylamine 20

La chloro-3 propylamine obtenue par déprotection du sel d'ammonium correspondant (Aldrich) (Rdt 85 %, pureté > 96 %) est utilisée sans purification ultérieure. Elle se décompose en quelques heures à température ordinaire mais peut être cependant conservée plusieurs mois à une température inférieure à -30°C . La N-chloration selon (12) de la chloro-3 propylamine conduit à la N-chloro chloro-3 propylamine 20 (Rdt : 80 % à partir de l'amine libre brute, pureté : 94 % (impureté : la N,N(chloro-3)-dichloropropylamine (4-6 %)). RMN ^1H (CDCl₃) δ : 2,00 (t.t, 2H, J = 7,0 Hz, J = 7,0 Hz) ; 3,22 (t, 2H, J = 7,0 Hz) ; 3,64 (t, 2H) ; 4,39 (s, 1H). IR (CDCl₃)($\nu_{\text{cm}^{-1}}$) : 3280 (F)($\nu_{\text{N-H}}$) ; 2960 (f) ; 2900 (M) ; 2850 (f) ; 1430 (M) ; 1350 (M) ; 1300 (F) ; 1160 (M) ; 910 (M) ; 785 (F) ; 690 (M) ; 650 (F).

. N-chloroamino-4 butène-1 16

La N-chloramine 16 est obtenue à partir de l'amino-4 butène-1 (0,07 g ; 10^{-3} mole)(31). Rdt : 82 %, pureté 96 % (impureté : N,N-dichloroamino-4 butène-1 (3-4 %)). RMN ^1H (CDCl₃) δ : 2,50 (m, 2H) ; 3,05 (m, 2H) ; 5,18 (m, 2H) ; 5,32 (t, 1H, J = 7,0 Hz) ; 5,80 (m, 1H).

. N-chloroamino-5 pentène-1 17

La N-chloramine 17 est obtenue à partir de l'amino-5 pentène-1 (0,09 g ; 10^{-3} mole)(31). Rdt : 80 %, pureté 95 % (impureté : N,N-dichloroamino-5 pentène). RMN ^1H (CDCl₃) δ : 2,50 (m, 2H) ; 3,02 (m, 2H) ; 5,09 (t, 1H, J = 5,0 Hz) ; 5,23 (m, 2H) ; 5,80 (m, 1H).

. N-chloroisopropylamine 23

Rdt : 88 %, pureté 95 %. Impureté : N,N-dichloroisopropylamine. Eb₁₀₀ 37°C. RMN ^1H (CDCl₃) δ : 1,11 (d, 6H, J = 6,1 Hz) ; 3,21 (sept, 1H) ; 4,06 (s large, 1H). IR (film) ($\nu_{\text{cm}^{-1}}$) : 3200 (F), 1128 (F), 910 (M), 675 (f), 668 (M).

. N-chlorocyclopropylamine 24

Rdt : 55 %, pureté 80 %. Cette chloramine est explosive en phase condensée à une température inférieure à -30°C . RMN ^1H (CDCl₃) δ : 0,60 (s, large, 2H) ; 0,70 (s large, 2H) ; 2,89 (m, 1H) ; 5,70 (d, 1H, J = 4,1 Hz). IR (CCl₄)($\nu_{\text{cm}^{-1}}$) : 3285 (M)($\nu_{\text{N-H}}$), 3080 (M), 3000 (F), 2950 (F), 1405 (F), 1250 (M), 1085 (F), 1010 (F), 880 (M), 630 (M).

. N-chlorocyclobutylamine 25

Rdt : 84 %, pureté 95 %. Cette chloramine doit être conservée à une température inférieure à -30°C . RMN ^1H (CDCl₃) δ : 1,80 (m, 2H) ; 2,21 (m, 4H) ; 3,58 (q, 1H, J = 6,5 Hz) ; 4,20 (s, 1H). IR (CDCl₃)($\nu_{\text{cm}^{-1}}$) : 3280 ($\nu_{\text{N-H}}$), 2980 (F), 2940 (M), 1460 (f), 1440 (M), 1370 (f), 1322 (M), 1235 (M), 1080 (M), 905 (F), 780 (F), 643 (F).

Synthèse des N-chloramines secondaires

. N,N-chlorométhyléthylamine 27

Rdt et pureté > 98 %. RMN ^1H (CDCl₃) δ : 1,21 (t, 3H, J = 7,0 Hz) ; 2,85 (s, 3H) ; 2,92 (q, 2H). IR (film)($\nu_{\text{cm}^{-1}}$) : 2990 (F), 2950 (M), 2860 (M), 1450 (M), 1386 (M), 1190 (M), 1030 (M), 810 (M), 630 (f).

. N,N-chlorométhylisopropylamine 38

Rdt et pureté > 97 %. RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1,15 (d, 6H, J = 6,7 Hz) ; 2,91 (s, 3H) ; 3,05 (sept., 1H). IR (film)(ν_{cm-1}) : 2980 (F) ; 2890 (M), 1460 (M), 1435 (M), 1380 (F), 1365 (F), 1335 (M), 1195 (F), 1125 (f), 1030 (F), 910 (f), 785 (f), 630 (M).

. N,N-chlorométhylbutylamine 39

Rdt > 94 %, pureté > 97 %. RMN ¹H (CDCl₃) δ : 0,90 (t, 3H, J = 7,0 Hz) ; 1,12-1,75 (m, 4H) ; 2,83 (t, 2H) ; 2,88 (s, 3H). IR (film)(ν_{cm-1}) : 2960 (F), 2880 (F), 1460 (F), 1440 (F), 1180 (M), 1040 (M), 738 (M), 640 (f).

SYNTHESE DES α-AMINONITRILES. Aminoacétonitrile 6

La méthode de déblocage des sels d'ammonium quaternaire est utilisée (voir ci-dessus). L'α-aminoacétonitrile 6 est ainsi préparé avec un rendement de 95 %. Le produit est suffisamment pur pour être utilisé directement en synthèse (pureté > 96 %). La distillation est possible (Eb₁₅ 59°C) mais elle entraîne une perte de rendement. L'α-aminoacétonitrile 6 se décompose en quelques heures à température ordinaire ; il peut toutefois être conservé à une température inférieure à -20°C. RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1,98 (s, 2H) ; 3,62 (s, 2H). IR (film)(ν_{cm-1}) : 3365 (F)(ν_{N-H}), 3300 (M)(ν_{N-H}), 2925 (M), 2310 (f), 2218 (M)(ν_{CN}), 1600 (M), 1425 (M), 1330 (M), 1080 (M), 900 (F), 830 (F), 740 (M).

Préparation des α-aminonitriles N-non substitués 30-32. Mode opératoire type : amino-2 butanenitrile 31

Dans un bicol de 250 cm³, muni d'une entrée d'azote et d'une agitation magnétique, le cyanure de sodium (9,8 g ; 0,2 mole) et le chlorure d'ammonium (26,6 g ; 0,44 mole) sont dissous dans 40 cm³ d'eau, à une température de 20°C. La solution est ensuite refroidie à 0°C par un bain de glace-sel. On ajoute alors en 5 mn, le propionaldéhyde (11,6 g ; 0,2 mole) fraîchement distillé. Lorsque l'addition est achevée, le bain froid est retiré et la solution laissée 20 mn à température ordinaire. Les produits organiques sont alors séparés de la phase aqueuse par extraction au chloroforme (3 x 50 ml), séchés sur MgSO₄ et le solvant évaporé. L'α-aminonitrile 31 distillé (Eb₃ 50°C) est obtenu avec un rendement de 38 %. RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1,10 (t, 3H, J = 6,7 Hz) ; 1,71 (s, 2H) ; 1,75 (q.d, 2H, J = 7,0 Hz) ; 3,60 (t, 2H). IR (film)(ν_{cm-1}) : 3380 (F)(ν_{N-H}), 3315 (F)(ν_{N-H}), 2975 (F), 2940 (M), 2890 (M), 2350 (f), 2230 (M)(ν_{CN}), 1610 (M), 1640 (M), 1385 (f), 1140 (M), 920 (F), 870 (F). Pour la description du sel d'ammonium quaternaire, voir (32).

. Amino-2 propanenitrile 30

Rdt : 30 % ; Eb₁₀ 42°C. RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1,40 (d, 3H, J = 7,0 Hz) ; 1,91 (s, 2H) ; 3,75 (q, 1H) ; IR (film)(ν_{cm-1}) : 3380 (F)(ν_{N-H}), 3320 (F)(ν_{N-H}), 2995 (F), 2945 (M), 2880 (f), 2235 (M)(ν_{CN}), 1620 (F), 1450 (F), 1380 (F), 1317 (M), 1145 (F), 1070 (F), 945 (M), 900 (M), 757 (F). Pour une description du sel d'ammonium quaternaire, voir (32).

. Amino-2 pentanenitrile 32

Rdt : 53 % ; Eb₁₇ 73°C. RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1,00 (t, 3H, J = 6,7 Hz) ; 1,30 (m, 2H) ; 1,75 (s, 2H) ; 1,78 (q.d, 2H, J = 6,0 Hz) ; 3,75 (t, 1H). IR (film)(ν_{cm-1}) : 3390 (F)(ν_{N-H}), 3320 (F)(ν_{N-H}), 2960 (F), 2870 (F), 2230 (F)(ν_{N-H}), 1610 (F), 1465 (F), 1380 (M), 1135 (F), 1085 (F), 920 (F), 830 (F). Pour une description du sel d'ammonium quaternaire, voir (32).

Synthèse des α-aminonitriles N-monosubstitués 45-52

La synthèse des α-aminonitriles N-substitués est identique à celle des composés N-non substitués. Cependant, les rendements sont meilleurs (de l'ordre de 90 %) et les produits formés relativement plus stables. Ils doivent toutefois être stockés au congélateur (-20°C).

. N-méthylaminoacétonitrile 45

Rdt : 85 % ; Eb₁₇ 73°C. RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1,55 (s, 1H) ; 2,60 (s, 2H) ; 3,65 (s, 2H). IR (film)(ν_{cm-1}) : 3340 (F)(ν_{N-H}), 2940 (F), 2860 (F), 2800 (F), 2320 (f), 2225 (f)(ν_{CN}), 1450 (F), 1448 (F), 1428 (F), 1165 (f), 1125 (F), 1063 (f), 868 (F), 755 (F).

. N-éthylaminoacétonitrile 46

Rdt : 90 %. RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1,23 (t, 3H, J = 7,0 Hz) ; 1,55 (s, 1H) ; 2,98 (q, 2H, J = 7 Hz) ; 3,65 (s, 2H). IR (film)(ν_{cm-1}) : 3330 (F)(ν_{N-H}), 2970 (F), 2835 (M), 2340 (f), 2230 (f)(ν_{CN}), 1455 (F), 1415 (F), 1380 (M), 1330 (f), 1133 (F), 1105 (M), 970 (f), 870 (F), 750 (F).

. N-butylaminoacétonitrile 47

Rdt : 93 %. RMN ¹H (CDCl₃) δ : 0,90 (t, 3H, J = 7,0 Hz) ; 1,25-1,57 (m, 4H) ; 1,51 (s, 1H) ; 2,80 (t, 2H) ; 3,55 (s, 2H). IR (film)(ν_{cm-1}) : 3325 (F)(ν_{N-H}), 2945 (F), 2925 (F), 2860 (M), 2825 (f), 2350 (f), 2225 (f)(ν_{CN}), 1462 (F), 1450 (F), 1418 (M), 1375 (f), 1325 (f), 1126 (F), 863 (F), 751 (F).

. N-(chloro-2 éthyl) aminoacétonitrile 48

Rdt : 91 %. RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1,81 (s, 1H) ; 2,86 (t, 2H, J = 6,0 Hz) ; 3,57 (s, 2H) ; 3,61 (t, 2H). IR (film)(ν_{cm-1}) : 3315 (F)(ν_{N-H}), 3260 (f)(ν_{N-H}), 2950 (F), 2825 (F), 2345 (f), 2220 (M)(ν_{CN}), 1450 (F), 1415 (F), 1305 (F), 1010 (f), 980 (f), 865 (F), 750 (F), 650 (M).

. N-(chloro-3 propyl) aminoacétonitrile 49

Rdt : 92 %. RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1,81 (s, 1H) ; 2,00 (t.t, 2H) ; 2,79 (t, 2H, J = 7,0 Hz) ; 3,60 (s, 2H) ; 3,60 (t, 2H, J = 7,0 Hz). IR (film)(ν_{cm-1}) : 3320 (F)(ν_{N-H}), 2970 (F), 2840 (M), 2340 (f), 2220 (f)(ν_{CN}), 1470 (M), 1420 (M), 1300 (M), 1130 (F), 860 (F), 750 (F), 650 (M).

N-propène-2 aminoacétonitrile 50

Rdt : 92 %. RMN ^1H (CDCl_3) δ : 1,78 (s, 1H) ; 3,04 (m, 2H) ; 3,65 (s, 2H) ; 5,27 (m, 2H) ; 5,87 (m, 1H). IR (film)($\nu_{\text{C}=\text{N}}$) : 3340 (F)($\nu_{\text{N}-\text{H}}$), 3070 (M), 3005 (M), 2890 (M), 2320 (f), 2220 (M) (ν_{CN}), 1644 (M)($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1455 (F), 1415 (F), 1325 (M), 1140 (F), 1125 (F), 990 (F), 920 (F), 865 (F), 750 (F).

N-propyne-2 aminoacétonitrile 51

Rdt : 63 %. RMN ^1H (CDCl_3) δ : 2,00 (s, 1H) ; 2,70 (d, 1H, $J = 3,1$ Hz) ; 3,60 (d, 2H) ; 3,75 (s, 2H). IR (film)($\nu_{\text{C}=\text{N}}$) : 3280 (F)($\nu_{\text{N}-\text{H}}$), 2820 (f), 2222 (f)(ν_{CN}), 1415 (M), 1350 (M), 1327 (M), 1115 (F), 975 (f), 905 (f), 870 (M).

N,N-(triméthylsiloxy-2 éthyl) triméthylsilylaminoacétonitrile 52

Le N-(hydroxy-2 éthyl) aminoacétonitrile est synthétisé selon le mode opératoire général. Rdt : 87 %. RMN ^1H (CDCl_3) δ : 2,91 (t, 2H, $J = 6,0$ Hz) ; 3,01 (s, 2H) ; 3,70 (t, 2H), IR (film)($\nu_{\text{C}=\text{N}}$) : 3300 (M)($\nu_{\text{N}-\text{H}}$), 2920 (F), 2805 (M), 2210 (f)(ν_{CN}), 1445 (F), 1405 (F), 1315 (M), 1195 (M), 1118 (f), 1035 (M), 852 (f), 760 (f).

Dans un bicol de 250 ml, muni d'une entrée d'azote, on ajoute à une température de 20°C, sous agitation magnétique, le N-(hydroxy-2 éthyl)aminoacétonitrile (7,6 g ; 0,1 mole) et la triéthylamine anhydre (30,3 g ; 0,3 mole) à 100 ml de dichlorométhane anhydre. Le chlorotriméthylsilane (23,9 g ; 0,22 mole) en solution dans 25 ml de dichlorométhane est ajouté lentement (20 mn) à l'ensemble. L'agitation est maintenue pendant deux heures puis 50 ml de pentane sec sont ajoutés. La solution est filtrée sous azote et les solvants évaporés en absence d'humidité. Rdt : 95 %. RMN ^1H (CDCl_3) δ : 0,20 (s, 9H) ; 0,20 (s, 9H) ; 3,00 (t, 3H, $J = 6,5$ Hz) ; 3,62 (t, 2H) ; 3,75 (s, 2H). IR (film)($\nu_{\text{C}=\text{N}}$) : 2945 (F), 2890 (M), 2340 (f), 2230 (f)(ν_{CN}), 1450 (F), 1250 (F), 110 (F), 925 (M).

Voie a : Réaction de retro-Diels-Alder (FVT)

L'aza-2 bicyclo [2,2,1] heptène **2a** ou l'aza-2 bicyclo [2,2,2] octène **2b** préparé selon (15) est thermolysé à 850°C sous 10^{-5} mbar. Les produits de thermolyse (diène et méthanimine **1**) sont piégés sur un doigt froid d'azote liquide et analysés ultérieurement à basse température.

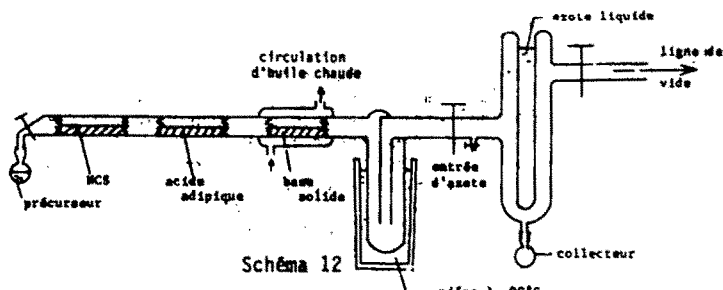
Voie b : déshydrochloration basique de la N-chlorométhylamine **3 (VGSR)**

Schéma 12

L'appareillage utilisé est constitué de trois réacteurs (\varnothing : 3 cm ; L : 35 cm) branchés en série sur une ligne de vide. Le premier est rempli en demi-section de NCS (8,0 g ; $5,5 \cdot 10^{-2}$ mole), le second d'acide adipique (7,4g ; $5,10^{-2}$ mole) et le troisième de t-BuOK (33,9 g ; 0,3 mole) ou de KOH préalablement déshydratée (28,5 g ; 0,5 mole). Les deux premiers réacteurs sont maintenus à température ordinaire, le dernier est chauffé à 60°C. Un piège en U placé à la sortie du troisième réacteur et refroidi à -90°C permet de condenser le t-BuOK formé. La méthanimine (1,6 g ; $5,10^{-2}$ mole) est vaporisée régulièrement sous vide en deux heures environ. Le mode opératoire général est utilisé. La méthanimine **1** est obtenue avec un rendement de 65 % et une pureté de 85 %. Cette description est applicable, tant pour une manipulation analytique que préparative.

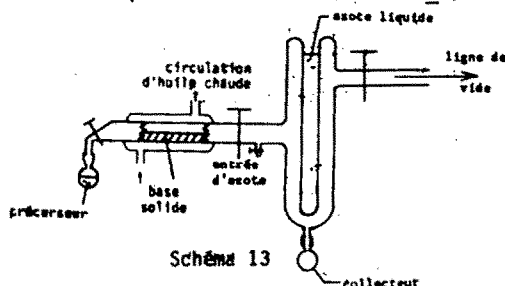
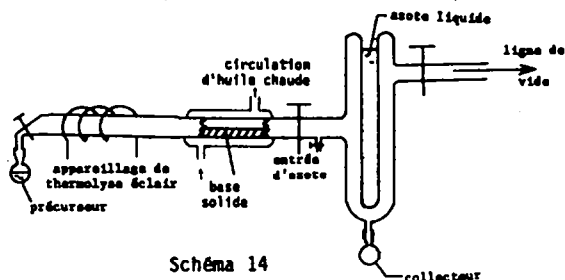
Voie c : déshydrocyanation basique de l'aminoacétonitrile **6 (VGSR)**

Schéma 13

L'appareillage est constitué d'une entrée de substrat, d'un réacteur (\varnothing : 3 cm ; L : 30 cm) rempli en demi-section de t-BuOK (33,9 g ; 0,3 mole) et chauffé à 80°C, d'un piège en U refroidi à -90°C, d'une entrée de solvant et d'un doigt froid rempli d'azote liquide. L'aminoacétonitrile **6** (2,8 g ; $5,10^{-2}$ mole) est vaporisé en trois heures environ. La méthanimine **1** (2,32 g ; $4,10^{-2}$ mole) est obtenue avec un rendement de 80 % et une pureté de 85 %.

voie d : déshydrocyanation thermique et neutralisation basique du flux gazeux



L'appareillage est constitué d'un four de thermolyse (\emptyset : 3 cm ; L : 80 cm) chauffé à 300°C, d'un réacteur à double enveloppe (\emptyset : 3 cm ; L : 30 cm) rempli en demi-section de potasse déshydratée et pulvérisée (28,5 g ; 0,5 mole) et chauffé à 50°C, d'une entrée de solvant et d'un doigt froid. L'aminocétonitrile 6 (2,8 g ; $5 \cdot 10^{-2}$ mole) est vaporisé en deux heures environ. La méthanimine 1 (1,3 g ; $4,6 \cdot 10^{-2}$ mole) est obtenue avec un rendement de 92 % et une pureté supérieure à 96 % (déterminée par RMN ^1H). RMN ^1H δ : 7,58 (partie A d'un système AB, H_c , $J_{\text{H}_a\text{H}_c} = 25,2\text{Hz}$, $J_{\text{H}_b\text{H}_c} = 17,6\text{Hz}$) ; 7,70 (partie B d'un système AB, H_b , $J_{\text{H}_a\text{H}_b} = 17,0\text{Hz}$) ; 11,12 (d.d, H_a). RMN ^{13}C δ : 164,0 ($J_{13\text{C}-\text{H}_a} = 163,7\text{ Hz}$) ; $J_{\text{C}-\text{H}_b} = 172,9\text{ Hz}$. IR ($\nu_{\text{cm}^{-1}}$, 77 K) : 2960 (F), 2945 (F), 1635 (F) ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1450 (M), 1410 (F), 1175 (F), 1115 (M), 1075 (F).

Etude de la stabilité

La stabilité de la méthanimine a été étudiée par RMN du proton (ref. CH_2Cl_2 , interne). On note un début d'oligomérisation à une température supérieure à -70°C. L'hexaméthylène-tétramine (HMTA) formée a été identifiée par comparaison avec un échantillon authentique. Le rapport HMTA/polymères est fonction de la concentration et des solvants (environ 20/80 respectivement).

SYNTHÈSE DES ALDIMINES E ET Z N-NON SUBSTITUÉES

Les voies b, c et d précédemment décrites pour l'obtention de la méthanimine 1 peuvent être utilisées.

Ethylidèneamine E 10a et Z 10b

Le mélange inséparable des aldimines 10a et 10b peut être obtenu par trois voies différentes -selon la voie b (précurseur : l'éthylamine, rdt 70 %, pureté 85 %, présence de 10 % d'un produit secondaire : la N-éthylidèneéthylamine) -selon la voie c (précurseur : l'amino-2 propionitrile 30, rdt 80 %, pureté 90 %) ou -selon la voie d (précurseur : l'amino-2 propionitrile, rdt 93 %, pureté > 96 %). Quel que soit la méthode utilisée, le rapport E/Z est constant : (68/32). Ethylidèneamine E 10a : RMN ^1H δ : 2,02 (d.d, 3H, $J = 4,6\text{ Hz}$, $J = 4,4\text{ Hz}$) ; 8,09 (d.q, 1H, $J = 15,9\text{ Hz}$) ; 9,85 (d, 1H). RMN ^{13}C δ : 24,3 ; 170,5. IR ($\nu_{\text{cm}^{-1}}$, 77 K) : 2975 (F), 2900 (F), 1642 (M) ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1440 (M), 1638 (M), 1245 (M), 1110 (F), 1020 (M), 920 (M), 870 (F). Ethylidèneamine Z 10b : RMN ^1H δ : 2,00 (d.d, 3H, $J = 4,6\text{ Hz}$, $J = 3,4\text{ Hz}$) ; 7,73 (d.q, 1H, $J = 25,3\text{ Hz}$) ; 9,73 (d, 1H). RMN ^{13}C δ : 27,2 ; 170,2. IR : spectre non différencié de l'isomère E. Au réchauffement (vers -50°C), la triméthyl-2,4,6 hexahydro-triazine 33 est observée par spectroscopie (RMN ^1H , ^{13}C et IR) et identification par comparaison de ses caractéristiques spectrales avec celles relevées dans la littérature (26).

Propylidèneamine E 11a et Z 11b

Le mélange inséparable des aldimines 11a et 11b peut être obtenu par trois voies différentes -selon la voie b (précurseur : la propylamine, rdt 72 %, présence de 8 % d'un produit secondaire, la N-propylidèneéthylamine) -selon la voie c (précurseur : l'amino-2 butanenitrile 31, rdt 80 %, pureté 90 %) ou -selon la voie d (précurseur : l'amino-2 butanenitrile 31, rdt 94 %, pureté > 96 %). Quel que soit la méthode utilisée, le rapport E/Z est constant (72/28). Propylidèneamine E 11a : RMN ^1H δ : 1,10 (t, 3H, $J = 7,0\text{ Hz}$) ; 2,30 (d.q, 2H, $J = 3,7\text{ Hz}$) ; 8,23 (d.t, 1H, $J = 16,1\text{ Hz}$) ; 9,57 (d, 1H). RMN ^{13}C δ : 9,5 ; 29,4 ; 176,7. IR ($\nu_{\text{cm}^{-1}}$, 77 K) : 2910 (F), 1645 (M) ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1110 (F), 1030 (F), 983 (M), 920 (F). Propylidèneamine Z 11b : RMN ^1H δ : 1,10 (t, 3H, $J = 7,0\text{ Hz}$) ; 2,30 (d.q, 2H, $J = 3,8\text{ Hz}$) ; 8,19 (d.t, 1H, $J = 23\text{ Hz}$) ; 9,50 (d, 1H). RMN ^{13}C δ : 7,7 ; 32,3 ; 176,4. IR : spectre non différencié de celui de l'isomère E. Au réchauffement, la triéthyl-2,4,6 hexahydro-triazine 34 est observée par spectroscopie (RMN ^1H et ^{13}C , IR) et caractérisée par comparaison de ses caractéristiques spectrales avec celles relevées dans la littérature (26).

Butylidèneamine E 12a et Z 12b

Le mélange inséparable des aldimines 12a et 12b peut être obtenu par trois voies différentes -selon la voie b (précurseur : la butylamine, rdt 68 %, présence de 6 % d'un produit secondaire, la butylidènebutylamine) -selon la voie c (précurseur : l'amino-2 pentanenitrile 32, rdt 78 %, pureté > 90 %) ou -selon la voie d (précurseur : l'amino-2 pentanenitrile 32, rdt 90 %, pureté 95 %). Quel que soit la méthode utilisée, le rapport E/Z est constant (75/25). Butylidèneamine E 12a : RMN ^1H δ : 0,90 (t, 3H, $J = 7,0\text{ Hz}$) ; 1,41 (m, 2H) ; 2,11 (m, 2H) ; 7,83 (d.t, 1H, $J = 15,4\text{ Hz}$, $J = 3,7\text{ Hz}$) ; 10,20 (d, 1H). RMN ^{13}C δ : 14,7 ; 19,6 ; 40,3 ; 175,1. IR ($\nu_{\text{cm}^{-1}}$, 77 K) : 2940 (M), 2900 (F), 2800 (F), 1640 (M) ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1455 (F), 1350 (M), 1225 (M), 1113 (F), 1015 (M), 973 (M), 922 (M). Butylidèneamine Z 12b : RMN ^1H δ : 0,90 (t, 3H, $J = 7,0\text{ Hz}$) ; 1,41 (m, 2H) ; 2,11 (m, 2H) ; 7,37 (d.t, 1H, $J = 24,4\text{ Hz}$, $J = 3,6\text{ Hz}$) ; 10,00 (d, 1H). RMN ^{13}C δ : 15,0 ; 21,4 ; 42,8 ; 174,7. IR : spectre non différencié de celui de l'isomère E. Au réchauffement, la tripropyl-2,4,6 hexahydro-triazine 35 est observée par spectroscopie (RMN ^1H , ^{13}C et IR) et caractérisée par comparaison de ses caractéristiques spectrales avec celles relevées dans la littérature (26).

Aza-1 butadiène E 14a et Z 14b

Le mélange inséparable des aldéimines 14a et 14b peut être obtenu par trois voies différentes -selon la voie b (précurseur : l'allylamine, rdt 45 %, présence de 43 % d'un produit secondaire, l'aza-1 bicyclobutane 15) -selon la voie c (précurseur : la chloro-3 propylamine, rdt 60 %, pureté > 95 %). Dans les deux approches, le rapport E/Z est constant (73/27). Aza-1 butadiène E 14a : RMN ¹H δ : 5,90 (m, 2H) ; 6,51 (m, 1H) ; 8,31 (d.d perturbé, 1H, J = 15,9 Hz, J = 8,6 Hz) ; 10,19 (d, 1H). RMN ¹³C δ : 129,4 ; 138,4 ; 171,0. IR (ν_{cm}-1, 77 K) : 2898 (F), 2835 (M), 1630 (F), 1588 (F), 1420 (F), 1345 (f), 1240 (f), 1110 (F), 1080 (F), 980 (F), 918 (F). Aza-1 butadiène Z 14b : RMN ¹H δ : 5,90 (m, 2H) ; 6,51 (m, 1H) ; 7,94 (d.d perturbé, 1H, J = 25,1 Hz, J = 8,4 Hz) ; 9,84 (d, 1H). RMN ¹³C δ : 127,2 ; 137,0 ; 170,0. IR : spectre non différencié de celui de l'isomère E. Au réchauffement, seuls des polymères sont observés.

Aza-1 bicyclobutane 15 : Il est caractérisé par RMN ¹H et IR et par comparaison de ces données spectrales avec celles relevées dans la littérature (21) : RMN ¹³C δ : 18,1 (d) ; 51,1 (t).

Butène-2 ylidèneamine E, E 18a et E, Z 18b

Le mélange inséparable des aldéimines 18a et 18b est obtenu selon la voie a (précurseur : l' amino-4 butène-1, rdt 60 %, pureté > 75 %). Le rapport E/Z est de 73/27. Butène-2 ylidèneamine E, E 18a : RMN ¹H δ : 2,0 (d, 3H, J = 5,0 Hz) ; 6,30 (m, 2H) ; 8,22 (m, 1H) ; 9,64 (d, 1H, J = 15,5 Hz). RMN ¹³C δ : 134,0 ; 144,2 ; 171,9. IR (ν_{cm}-1, 77 K) : 1633 (F)(ν_{C=N}), 1378 (M), 1270 (f), 1225 (f), 1110 (M), 983 (M), 940 (M), 910 (M). Butène-2 ylidèneamine E, Z 18b : RMN ¹H δ : 2,00 (d, 3H, J = 5,0 Hz) ; 6,3 (m, 2H) ; 7,75 (m, 1H) ; 9,50 (d, 1H, J = 27 Hz). RMN ¹³C δ : 133,6 ; 142,5 ; 170,9. IR : spectre non différencié de celui de l'isomère E. Au réchauffement, seuls des polymères sont observés.

Pentène-4 ylidèneamine E 19a et Z 19b

Le mélange inséparable des aldéimines 19a et 19b est obtenu selon la voie a (précurseur : l' amino-5 pentène-1, rdt 60 %, pureté 75 %). Le rapport E/Z est de 74/26. Pentène-4 ylidèneamine E, E 19a : RMN ¹H δ : 1,90 (m, 2H) ; 2,30 (m, 2H) ; 5,00 (m, 2H) ; 5,71 (m, 1H) ; 8,09 (d.t, 1H, J = 15,6 Hz, J = 4 Hz) ; 10,02 (d, 1H). RMN ¹³C δ : 27,0 ; 57,0 ; 117,0 ; 139,1 ; 174,5. IR (ν_{cm}-1, 77 K) : 2900 (F), 1657 (F), 1640 (F), 1450 (F), 1250 (M), 1083 (M), 930 (M). Pentène-4 ylidèneamine E, Z 19b : 1,90 (m, 2H) ; 2,30 (m, 2H) ; 5,00 (m, 2H) ; 5,7 (m, 1H) ; 7,70 (d.t, 1H, J = 24,4 Hz, J = 4,0 Hz) ; 9,83 (d, 1H). RMN ¹³C δ : 27,0 ; 56,6 ; 117,0 ; 139,1 ; 173,5. IR : spectre non différencié de celui de l'isomère E. Au réchauffement, la tri(butène-3)-2,4,6 hexahydrotriazine est observée par RMN ¹H, et IR : RMN ¹H δ : 1,10 (m, 6H) ; 1,50 (m, 6H) ; 2,00 (s, 3H) ; 2,40 (m, 6H) ; 3,41 (m, 3H) ; 5,04 (m, 6H) ; 5,73 (m, 3H). IR (CCl₄)(ν_{cm}-1) : 3077 (f), 2960 (F), 2830 (M), 1640 (F), 1445 (M), 1260 (F), 1060 (F), 913 (F), 860 (M).

Etude mécanistique de la déhydrohalogénéation basique des N-chloramines primaires

- Déhydrohalogénéation de la N,N-chlorodeutéropropylamine 21. La N,N-didéutéropropylamine (Aldrich) (61 mg ; 10⁻³ mole) de pureté isotopique supérieure à 99 % est vaporisée sur un banc de NCS (7 g). La N,N-chlorodeutéropropylamine 21 de pureté isotopique supérieure à 95 % est obtenue avec un rendement de 84 % et caractérisée par RMN du proton (absence des signaux du proton N-H à 5,1 ppm). RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1,02 (t, 3H, J = 7,0 Hz) ; 1,83 (q, 2H) ; 3,00 (t, 2H, J = 7,0 Hz). La revaporisation de la N-chloramine 21 sur un banc de t-BuOK à 60°C, conduit au mélange des deux isomères, les propanimines E 11a et Z 11b caractérisées par RMN du proton à basse température : on ne note pas la présence de deutérium sur l'azote de l'imine. Le deutérium (90 %) est retrouvé sur le t-butanol (présence du groupement t-Bu et absence du groupement -OH correspondant). La même séquence chloration de l'amine deutériée, élimination de la N-chloramine correspondante, a été reproduite plusieurs fois sans observer de variations notables.

- Déhydrohalogénéation de la N-chloroisopropylamine 23. Un mélange d'éthylidèneéthylamine 26 et d'isopropylamine 27 est obtenu à partir de la N-chloroisopropylamine 23 (voie b). Imine 26 : 56 % ; imine 27 : 24 %. Les caractéristiques spectrales sont en accord avec les produits obtenus par synthèse univoque (33,34).

- Déhydrohalogénéation de la N-chlorocyclopropylamine 24. L'azétine 28 est obtenu dans un mélange de composés non-identifiés à partir de la N-cyclopropylamine dans une séquence chloration-déhydrohalogénéation (voie b, rdt 30 %). Elle est caractérisée par RMN du proton et comparaison de son spectre avec celui du produit obtenu par synthèse univoque (28).

- Déhydrohalogénéation de la N-chlorocyclobutylamine 25. La Δ¹-pyrrolone 29 est obtenue à partir de la N-chlorocyclobutylamine (voie b, rdt 80 %). Elle est caractérisée par spectroscopie de RMN et synthèse univoque (35).

SYNTHESE DES N-METHYLIDENEAMINES

Les voies b, c et d précédemment décrites pour l'obtention de la méthanimine 1 peuvent être utilisées. Les N-chloramines sont obtenues en employant un excès de NCS (environ 20 %) sans banc d'acide adipique (12).

N-méthylidèneéthylamine 4

L'aldimine 4 peut être obtenue par trois voies différentes -selon la voie b (précurseur : la N,N-diméthylamine, rdt 90 %, pureté > 96 %) -selon la voie c (précurseur : le N-méthylaminoacétonitrile 45, rdt 90 %, pureté > 96 %) ou -selon la voie d (précurseur : le N-méthylaminoacétonitrile 45, rdt 90 %, pureté > 96 %). RMN ¹H δ : 3,40 (t, 3H, 4J = 2,1 Hz) ; 7,07 (d.q, partie A d'un système AB, 1H, 2J = 19 Hz) ; 7,45 (d.q, partie B d'un système AB, 1H). RMN ¹³C δ : 50,8 ; 154,9. IR

(ν_{cm}^{-1} , 77 K) : 2940 (F), 2885 (F), 2840 (M), 1655 (F) ($\nu_{\text{C=N}}$), 1473 (F), 1230 (F), 1220 (F), 1009 (F), 940 (M), 930 (M), 911 (M). Au réchauffement, vers -50°C , la triméthyl-1,3,5 triazine 60 est observée par spectroscopie (RMN ^1H , ^{13}C et IR) et caractérisée par comparaison de ces données spectrales avec celles relevées dans la littérature (30).

N-méthylidèneéthylamine 40

L'aldimine 40 peut être obtenue par trois voies différentes -selon la voie b (précurseur : la N-méthyléthylamine, rdt 69 %, présence de 21 % d'un produit secondaire, la N-éthylidèneéthylamine 26 (34)) -selon la voie c (précurseur : le N-éthylaminoacétonitrile 46, rdt 85 %, pureté > 90%) ou -selon la voie d (précurseur : le N-éthylaminoacétonitrile 46, rdt 92 %, pureté > 96 %). RMN ^1H δ : 1,35 (t, 3H, J = 7,0 Hz) ; 3,52 (q, 2H) ; 7,04 (d, partie A d'un système AB, 1H, $^2\text{J} = 18$ Hz) ; 7,45 (d, partie B d'un système AB, 1H). RMN ^{13}C δ : 16,3 ; 58,5 ; 152,5. IR (ν_{cm}^{-1} , 77 K) : 3025 (f), 2960 (F), 2880 (f), 2840 (F), 1648 (F) ($\nu_{\text{C=N}}$), 1469 (F), 1457 (M), 1347 (f), 1218 (F), 1137 (M), 1087 (F), 1050 (F), 1022 (M), 848 (M), 808 (M). Au réchauffement, la triéthyl-1,3,5 hexahydrotriazine 61 est caractérisée par spectroscopie (RMN ^1H , ^{13}C et IR) et par comparaison de ses caractéristiques spectrales avec celles relevées dans la littérature (30).

N-méthylidèneisopropylamine 41

L'aldimine 41 est obtenue selon la voie b (précurseur : la N-méthylisopropylamine, rdt 63 %, présence de 22 % d'un produit secondaire : la méthyl-1 éthylidèneamine 43). RMN ^1H δ : 1,17 (d, 6H, J = 6,0 Hz) ; 3,22 (sept, 3H) ; 7,00 (d, partie A d'un système AB, 1H, $^2\text{J} = 18$ Hz) ; 7,44 (d, partie B d'un système AB, 1H). RMN ^{13}C δ : 24,1 ; 64,6 ; 150,1. Au réchauffement, la triisopropyl-1,3,5 hexahydrotriazine 62 est caractérisée par spectroscopie (RMN ^1H , ^{13}C et IR) et par comparaison de ses caractéristiques spectrales avec celles relevées dans la littérature (30).

N-méthylidènebutylamine 42

L'aldimine 42 peut être obtenue par trois voies différentes : -selon la voie b (précurseur : la N-méthylbutylamine, rdt 68 % ; présence de 22 % d'un produit secondaire, la N-butylidèneéthylamine 44) -selon la voie c (précurseur : le N-butylaminoacétonitrile 47, rdt 80 % ; pureté > 91 %) ou -selon la voie d (précurseur : le N-butylaminoacétonitrile 47, rdt 88 %, pureté > 96 %). RMN ^1H δ : 1,00 (t, 3H, J = 6,7 Hz) ; 1,50 (m, 2H) ; 1,60 (m, 2H) ; 3,50 (t, 2H, $^3\text{J} = 7,0$ Hz) ; 7,17 (d, partie A d'un système AB, 1H, J = 18 Hz) ; 7,43 (d, partie B d'un système AB, 1H). RMN ^{13}C δ : 14,3 ; 20,6 ; 32,6 ; 64,0 ; 153,0. IR (ν_{cm}^{-1} , 77 K) : 3025 (f), 2957 (F), 2930 (F), 2860 (F), 1648 (F) ($\nu_{\text{C=N}}$), 1465 (F), 1375 (M), 1238 (F), 1200 (F), 1118 (M), 1045 (F), 960 (M), 930 (M), 895 (M), 747 (M). Au réchauffement, la tributyl-1,3,5 hexahydrotriazine 63 est caractérisée par spectroscopie (RMN ^1H , ^{13}C et IR) et par comparaison de ses caractéristiques spectrales avec celles relevées dans la littérature (30).

N-méthylidène chloro-2 éthylamine 53

L'aldimine 53 est obtenue selon la voie d (précurseur : le N-(chloro-2 éthyl)aminoacétonitrile 48, rdt 80 %, pureté > 90 %). RMN ^1H δ : 3,84 (s, 4H) ; 7,27 (d, partie A d'un système AB, 1H, $^2\text{J} = 17$ Hz) ; 7,43 (d, partie B d'un système AB, 1H). RMN ^{13}C δ : 44,4 ; 64,5 ; 156,4. IR (ν_{cm}^{-1} , 77 K) : 3020 (M), 2955 (M), 2880 (F), 1645 (F), 1460 (F), 1430 (F), 1290 (F), 1230 (M), 1160 (f), 1040 (F), 1015 (F), 950 (M), 825 (M), 700 (F), 640 (F). Au réchauffement, seuls des polymères sont observés.

N-méthylidène chloro-3 propylamine 54

L'aldimine 54 est obtenue selon la voie d (précurseur : le N-(chloro-2 propyl)aminoacétonitrile 49, rdt 80 %, pureté > 90 %). RMN ^1H δ : 1,97 (t, 2H, J = 7,0 Hz) ; 2,94 (t, 2H) ; 3,72 (t, 2H) ; 7,16 (d, partie A d'un système AB, 1H, $^2\text{J} = 18$ Hz) ; 7,54 (d, partie B d'un système AB, 1H). RMN ^{13}C δ : 31,8 ; 42,5 ; 59,1 ; 154,9. IR (ν_{cm}^{-1} , 77 K) : 2937 (F), 2860 (M), 1647 (F), 1460 (F), 1297 (F), 1040 (F), 1020 (M), 875 (M), 770 (M), 637 (F). Au réchauffement, la tri(chloro-3 propyl)-1,3,5 hexahydrotriazine 64 est observée et caractérisée par spectroscopie de RMN ^1H , ^{13}C et IR.

N-méthylidène propène-2 amine 55

L'aldimine 55 est obtenue selon la voie d (précurseur : le propène-2 aminoacétonitrile 50, rdt 91 %, pureté > 96 %). RMN ^1H δ : 4,1 (m, 2H) ; 5,10 (m, 2H) ; 6,00 (m, 1H) ; 7,15 (d, partie A d'un système AB, 1H, $^2\text{J} = 18$ Hz) ; 7,46 (d, partie B d'un système AB, 1H). RMN ^{13}C δ : 66,1 ; 115,8 ; 135,6 ; 154,5. IR (ν_{cm}^{-1} , 77 K) : 3100 (M), 3020 (f), 2860 (M), 1642 (F), 1610 (M), 1460 (F), 1240 (f), 1187 (F), 1087 (M), 1038 (F), 1010 (F), 918 (F). Au réchauffement, la tri(propène-2)-1,3,5 hexahydrotriazine 65 est observée et caractérisée par comparaison de ses caractéristiques spectrales avec celles relevées dans la littérature (30).

N-méthylidènepropyne-2 amine 56

L'aldimine 56 est obtenue selon la voie d avec une température de thermolyse de 200°C (précurseur : le N-propyne-2 aminoacétonitrile 51, rdt 54 %, présence de 36 % d'un produit secondaire, le N-méthylidènepropadiène-1,2 amine 58). RMN ^1H δ : 2,65 (t, 1H, $^4\text{J} = 2,5$ Hz) ; 4,50 (d, 2H) ; 7,38 (d, partie A d'un système AB, 1H, $^2\text{J} = 16$ -Hz) ; 7,86 (d, partie B d'un système AB, 1H). RMN ^{13}C δ : 47,9 ; 77,1 ; 78,5 ; 154,5. IR (ν_{cm}^{-1} , 77 K) : 2960 (f), 2920 (f), 2080 (F) ($\nu_{\text{C=C}}$), 1606 (F) ($\nu_{\text{C=N}}$), 1450 (F), 1215 (M), 1015 (M), 990 (M), 980 (F), 870 (F), 760 (F), 670 (M). Au réchauffement, seuls des polymères sont observés.

N-méthylidènepropadiène-1,2 amine 58

L'aldimine 58 est obtenue selon la voie d avec une température de thermolyse de 300°C (précurseur : le N-propyne-2 aminoacétonitrile 51, rdt 80 %, pureté > 80 %). RMN ^1H δ : 5,35 (d, 2H, J = 7,0 Hz) ; 6,64 (t, 1H) ; 7,00 (d, partie A d'un système AB, 1H, $^2\text{J} = 17$ Hz) ; 7,48 (d, partie B d'un système AB, 1H). RMN ^{13}C δ : 81,5 ; 113,0 ; 152,9 ; 211,6. IR (ν_{cm}^{-1} , 77 K) : 1900 (F) ($\nu_{\text{C=C=C}}$), 1613 (M) ($\nu_{\text{C=N}}$), 1450 (M), 1220 (f), 1020 (f), 980 (M), 835 (F). Au réchauffement, seuls des polymères sont observés.

N-méthylidène triméthylsiloxyéthylamine 57

L'aldimine 57 est obtenue selon la voie d (précurseur : l' α -aminonitrile 52, rdt 80 %, pureté > 95 %). RMN ^1H δ : 0,4 (s, 9H) ; 3,52 (t, 2H, $^3\text{J} = 7,0$ Hz) ; 3,78 (t, 2H) ; 7,06 (d, partie A d'un système AB, 1H, $\text{J} = 17$ Hz) ; 7,39 (d, partie B d'un système AB, 1H). RMN ^{13}C δ : 2,0 ; 61,3 ; 65,5 ; 154,9. IR ($\nu_{\text{cm}^{-1}}$, 77 K) : 2955 (F), 1648 (F) ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1435 (F), 1242 (F), 1035 (F), 945 (F), 823 (F), 748 (F). Au réchauffement, la tri(triméthylsiloxyéthyl)-1,3,5 hexahydrotriazine 67 est observée par spectroscopie de RMN ^1H , ^{13}C et IR.

Aza-2 butadiène 59

L'imine 59 est obtenue selon la voie d avec le t-BuOK à 110°C comme base solide (précurseur : le N-(chloro-2 éthyl)aminoacétonitrile 48, rdt 85 %, pureté > 92 %). Il est caractérisé par spectroscopie et comparaison de ses caractéristiques spectrales avec celles obtenues par synthèse univoque (28,35).

BIBLIOGRAPHIE

- Ce travail est une partie de la thèse d'Etat de J.C. Guillemin et a fait l'objet de communications préliminaires : a) B. Braillon, M.C. Lasne, J.L. Ripoll, J.M. Denis, Mouv. J. Chim., 1982, 6, 121. b) J.C. Guillemin, J.M. Denis, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1982, 21, 690 ; Angew. Chem. Suppl., 1982, 1515 ; c) J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1985, 951 ; d) J.C. Guillemin, J.M. Denis, M. Boquer, J.L. Destombes, Tetrahedron Lett., 1986, 27, 1147.e) Certaines imines présentées dans ce travail ont été caractérisées par spectroscopie photoélectronique : H. Bock, R. Dammel, Chem. Ber., sous presse); leur préparation a été réalisée en utilisant les réactions gaz-solide sous vide, technique que nous avons mise au point.
- Pour des ouvrages sur les imines, voir "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double-Bond", S. Patai, Ed., Wiley Interscience, New-York, 1977 ; "Chemistry of Double-Bonded Functional Group", S. Patai, Ed., Wiley Interscience, New-York, 1972. D.H.R. Barton, W.D. Ollis, "Comprehensive Organic Chemistry", Pergamon Press, 1979, vol. 2.
- J. Meier, F. Ackermann, Hs.H. Günthard, Helv. Chim. Acta, 1968, 31, 1686 ; A.T. Nielsen, R.L. Atkins, J. Dipol, D.W. Moore, J. Org. Chem., 1974, 39, 1349 ; D.D. Reynolds, B.C. Cossar, J. Heterocyclic Chem., 1971, 8, 597 ; D. Kovács, Pharm. Zentralhalle, 1953, 92, 193.
- Voir par exemple : J.M. Lehn, B. Munsch, Theoret. Chim. Acta, 1968, 12, 91 ; J.M. Lehn, B. Munsch, Ph. Millie, Theoret. Chim. Acta, 1970, 16, 351 ; J.B. Moffat, Can. J. Chem., 1970, 48, 1820. D.R. Yarkony, H.F. Schaefer, S. Rothenberg, J. Am. Chem. Soc., 1974, 96, 5974 ; J. Demuynck, D.J. Fox, Y. Yamaguchi, H. Schaefer, J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 6204 ; V. Bonaci-Koutecky, M. Persico, J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 3388 ; J.A. Pople, K. Raghavachari, M.J. Frisch, J.S. Binkley, P.R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 6389 ; M.T. Nguyen, Chem. Phys. Lett., 1985, 117, 290 ; B.T. Luke, J.A. Pople, M.B. Krogh-Jespersen, Y. Apeloig, M. Karni, J. Chandrasekhar, P. von Raguesschleyer, J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 270.
- a) D.R. Johnson, F.J. Lovas, Chem. Phys. Lett., 1972, 15, 65 ; b) J.B. Pell, G.D. Willett, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1975, 71, 1799. c) G. Duxbury, M. Le Lerre, J. Mol. Spectrosc., 1982, 92, 326 ; Y. Hamada, K. Hashiguchi, M. Tsuboi, Y. Koga, S. Kondo, J. of Mol. Spectrosc., 1984, 105, 70.
- R.D. Brown, P.D. Godfrey, D.A. Winkler, Aust. J. Chem., 1982, 35, 667.
- H. Bock, R. Dammel, L. Horner, Chem. Ber., 1981, 114, 220.
- B. Bogdanovic, M. Velic, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1967, 6, 803 ; K.W. Egger, P. Vitins, Int. J. Chem. Kin., 1974, VI, 391.
- J.L. Anderson, U.S. Patent, 1956, n° 2 729 697 ; G. Verardo, S. Cauci, A.G. Giumanini, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1985, 1787.
- Pour un ouvrage sur les réactions gaz-solide voir "Cinétique hétérogène", P. Barret, Gauthier-Villars Ed., 1973.
- voir par exemple : C. Laguerre, F. Vergnes, R. Botton, Bull. Soc. Chim. Fr., 1976, 6, 1041.
- J.C. Guillemin, J.M. Denis, Synthesis, 1985, 1131.
- C. Budak, Thèse de 3ème Cycle, Université de Rennes I, 1986, n° 950, série 431.
- R. Block, J.M. Denis, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1980, 19, 928 ; W.E. Billups, L.-J. Lin, E.W. Casserly, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 3698 ; S.W. Staley, T.D. Norden, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 3699.
- J.R. Malpass, N.J. Tweddle, J. Chem. Soc., Perkin I, 1977, 874.
- R.G. Kostyanovsky, V.I. Markov, I.M. Gella, Kh. Khafizov, V.G. Plekhanov, Org. Mass. Spect., 1972, 6, 661 ; F.E. Scully, K. Bowdring, J. Org. Chem., 1981, 25, 5077.
- L'acide adipique, acide faible, permet d'éliminer sélectivement la méthylamine résiduelle (voir (12) et Schéma 12).

18. J.M. Denis, R. Niamayoua, M. Vata, A. Lablache-Combier, Tetrahedron Lett., 1980, 21, 515 ; M.J. Tremelling, S.H. Hupper, J. Quirk, Tetrahedron Lett., 1977, 36, 3119 et ref. 9 ; N. Newcomb, T. Seidel, M.B. McPherson, J. Am. Chem. Soc., 1979, 101, 777 ; N. Kornblum, Angew. Chem., 1975, 14, 734.
19. D.S. Grierson, M. Harris, H. P. Husson, J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 1064 ; M. Bonin, R. Besselièvre, D.S. Grierson, H. P. Husson, Tetrahedron Lett., 1983, 24, 1493 ; M. Harris, D.S. Grierson, C. Riche, H.-P. Husson, Tetrahedron Lett., 1980, 21, 1957 ; M. Bonin, J.R. Romero, D.S. Grierson, H. P. Husson, Tetrahedron Lett., 1982, 23, 3369 ; D.H.R. Barton, A. Billion, J. Boivin, Tetrahedron Lett., 1985, 26, 1229.
20. L.E. Overman, R.M. Burk, Tetrahedron Lett., 1984, 25, 1635 ; L.E. Overman, T. Osawa, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 1698.
21. W. Funke, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1969, 8, 70 ; Chem. Ber., 1969, 102, 3148.
22. A.G. Hortmann, S.E. Martinelli, Tetrahedron Lett., 1968, 6205.
23. Les aza-1 diènes 14 peuvent aussi être obtenus par thermolyse de la diallylamine : R.D. Brown, P.D. Godfrey, D.A. Winkler, Chem. Phys., 1981, 59, 243.
24. a) M. Kobayashi, M. Yoshida, H. Minato, J. Org. Chem., 1976, 41, 3322. b) A. Pawda, Chem. Rev., 1977, 77, 37 ; A.C. Pratt, Chem. Soc. Rev., 1977, 6, 63 ; J.B. Lambert, W.L. Oliver, J.D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, 5085.
25. G.J. Jordan, D.R. Christ, Org. Magn. Res., 1977, 9, 322 et ref. 1-5.
26. A.T. Nielsen, R.L. Atkins, D.W. Moore, R. Scott, D. Mallory, J.M. LaBerge, J. Org. Chem., 1973, 38, 3288.
27. R.A. Bartsch, G.J. Bracken, I. Yilmaz, Tetrahedron Lett., 1979, 23, 2109.
28. J.C. Guillemin, J.M. Denis, A. Lablache-Combier, J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 468.
29. Pour un exemple en série carbonée, voir H. Hopf, H. Priebe, J. Am. Chem. Soc., 1980, 101, 1211.
30. A. Sucharda-Sobczyk, M. Wojciechowska, Chem. Strosowona, 1973, XVII, 3, 359.
31. J.D. Roberts, R.H. Mazur, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 2509. G. Courtois, D. Mesnard, B. Dugue, L. Migignac, Bull. Soc. Chim. Fr., 1987, 93.
32. M. Bejaud, L. Mion, J. Taillades, A. Commeyras, Tetrahedron, 1975, 31, 403 ; R. Pascal, J. Taillades, A. Commeyras, Tetrahedron, 1978, 34, 2275 ; J. Jenni, H. Kühnc, J. Prijs, Helv. Chim. Acta, 1962, 139, 1163.
33. K. Findeisen, H. Heitzer, Synthesis, 1981, 702.
34. G.J. Karabatsos, S.S. Lande, Tetrahedron, 1968, 24, 3907.
35. J.C. Guillemin, J.M. Denis, M.C. Lasne, J.L. Ripoll, Tetrahedron, article suivant.