

50376

1974
17

N° d'ordre : 296

50376

1974

17

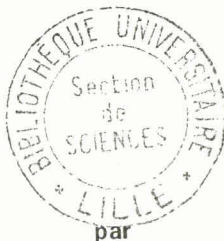
THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES



Bruno HASIAK

Assistant à l'Université

SYNTHÈSE ET DÉCOMPOSITION THERMIQUE
DE SELS ET D'HYDROXYDES DE N-DIMÉTHYL
PIPÉRIDINIUMS α -SUBSTITUÉS.

Soutenue le 2 Mars 1974, devant la COMMISSION d'EXAMEN

Membres du Jury : MM.

GLACET

Président

LABLACHE-COMBIER

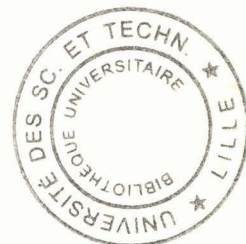
Examinateur

SLIWA

Examinateur

MAITTE

Membre Invité



UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOC-
QUETTE, KAMPE DE FERJET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBART,
MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE,
ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique (I.U.T. Lille)
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LANSRAUX Guy	Physique
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique

M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M. PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. DERCOURT Jean-Michel	Sciences de la Terre
M. LEBRUN André	Electronique (Lille)
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BONNOT Ernest	Biologie
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M. DEPREZ Gilbert	I.U.T. Lille
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mme MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune

MATRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCO Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean-Louis	Biologie
M. COULON Jean	I.E.E.A.
Mlle DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBREBANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DUEE Gérard	Science de la terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M. FONTAINE Jean-Marie I.U.T.	I.U.T. LILLE
M. FOURNET Bernard	I.U.T. LILLE
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HECTOR Joseph	S.E.N. CALAIS
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	Electronique (LILLE)
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. LILLE)
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques et Sociales

M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M. MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M. NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique
M. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique (Béthune)
M. WERNER Georges	Informatique (I.U.T. Lille)
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A MON MAITRE,

LE PROFESSEUR CHARLES GLACET.

HOMMAGE DE MA PROFONDE GRATITUDE.

A LA MEMOIRE DE MON PERE,

A MA MERE,

A MON EPOUSE,

A MES ENFANTS,

A TOUTE MA FAMILLE,

A TOUS CEUX QUI M'ONT AIDE DANS MES ETUDES,

Ces recherches ont été effectuées dans le laboratoire de Chimie Organique 1 de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

Je suis heureux d'en rendre hommage à mon Maître, Monsieur le Professeur Glacet. Les encouragements, les conseils qu'il m'a prodigués et la confiance qu'il m'a témoignée, ont été pour moi d'un grand soutien et m'ont permis de mener à bien ce travail.

Monsieur le Professeur Maitte a, malgré ses nombreuses obligations, accepté de venir juger mon travail ; je lui en suis très reconnaissant.

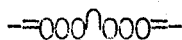
Je remercie également Messieurs les Professeurs Lablache-Combier et Sliwa qui ont bien voulu faire partie de mon Jury.

SOMMAIRE

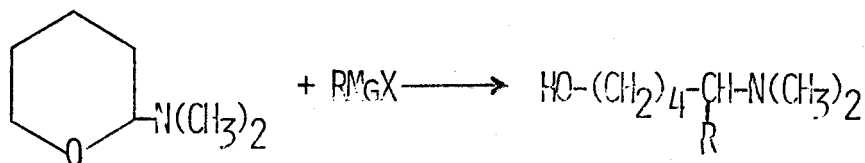
--oooOooo--

INTRODUCTION	1
PREMIER CHAPITRE	
Synthèse des diméthylamino-5 pentanols-1 substitués en 5 ; passage aux halogénures de diméthyl-1,1 pipéridiniums substitués en 2 par des radicaux alcoyles, phényle, alcynylesou alcényles	3
DEUXIEME CHAPITRE	
Décomposition thermique d'hydroxydes et de sels de diméthyl-1,1 alcoyl-2 pipéridiniums	23
TROISIEME CHAPITRE	
Décomposition thermique d'hydroxydes et de sels de diméthyl-1,1 phényl-2 ou alcynyl-2 pipéridiniums	68
QUATRIEME CHAPITRE	
Décomposition thermique d'hydroxydes et de sels de diméthyl-1,1 alcényl-2 pipéridiniums	92
CONCLUSION	129
BIBLIOGRAPHIE	130

INTRODUCTION

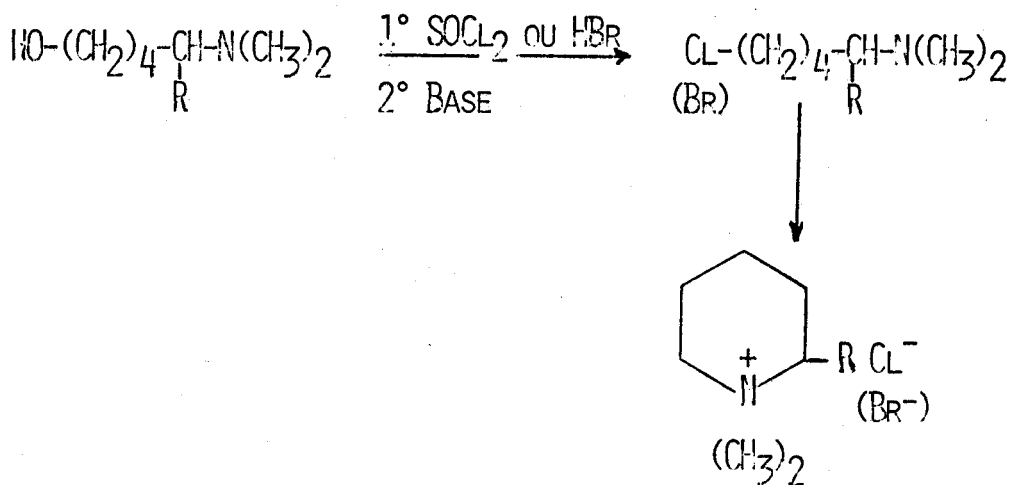


L'ouverture du pont époxydique du diméthylamino-2 tétrahydropyranne sous l'action des dérivés organomagnésiens est bien connue ; elle conduit facilement aux diméthylamino-5 pentanols-1 substitués en 5 :

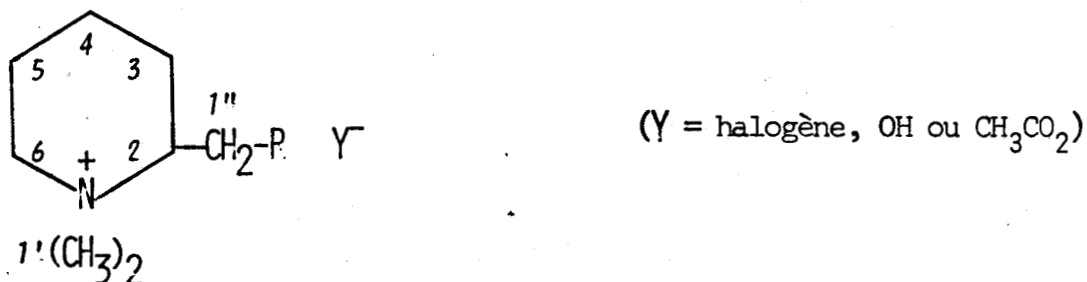


(R = alcoyle, phényle, alcynyle ou alcényle).

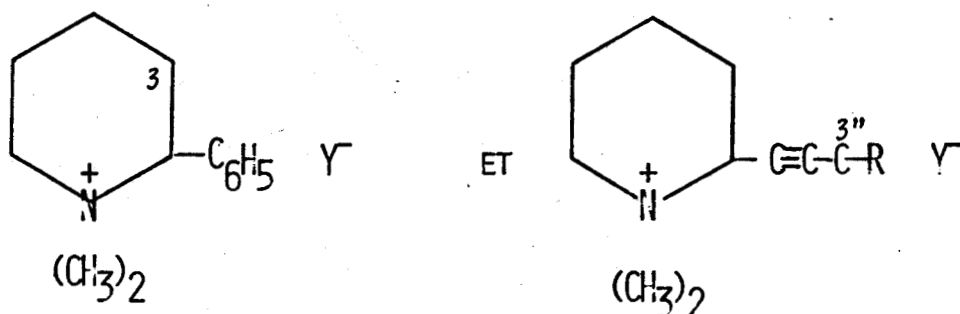
Les aminoesters halchydriques correspondants obtenus par action de SOCl_2 ou HBr , puis d'une base, à froid, conduisent par réaction de Gabriel (Hofmann intramoléculaire) aux halogénures de diméthyl-1,1 pipéridiniums diversement substitués en 2 (chapitre I) :



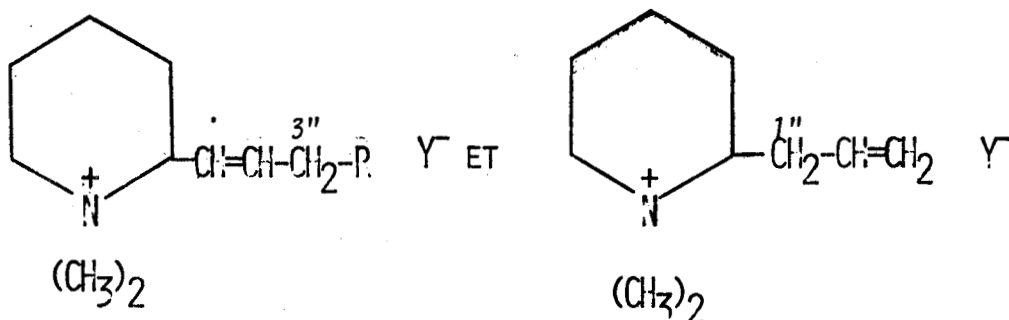
L'étude des produits de la décomposition thermique d'hydroxydes et de sels de N-diméthyl α -alcoyl pipéridiniums montre que l'hydrogène équatorial fixé sur le carbone 3 est le plus facilement éliminé (chapitre II) :



C'est encore l'hydrogène en 3 qui est le plus facilement éliminé lors de la décomposition thermique de l'hydroxyde et de l'acétate de diméthyl-1,1 phényl-2 pipéridinium. La pyrolyse d'hydroxydes de diméthyl-1,1 (alcyne-1'' yl)-2 pipéridiniums s'effectue par élimination de l'hydrogène propargylique en 3'' de la chaîne latérale (chapitre III) :



La décomposition par élimination d'hydroxydes ou d'acétates de diméthyl-1,1 (alcène-1'' ou 2'' yl)-2 pipéridiniums s'effectue de préférence par attaque nucléophile de l'hydrogène allylique en 1'' ou en 3'' ; en l'absence de ces hydrogènes allyliques, l'hydrogène en 3 est éliminé. L'hydroxyde de diméthyl-1,1 vinyl-2 pipéridinium se transpose. Les halogénures de pipéridiniums correspondants se dégradent thermiquement en donnant les pipéridines par réaction de substitution sur le carbone 1' (chapitre IV) :



PREMIER CHAPITRE

—ooo0ooo—ooo0ooo—

PREPARATION DES DIMETHYLAMINO-5 PENTANOLS-1 SUBSTITUES EN 5,

PASSAGE AUX DIMETHYL-1,1 PIPERIDIINIUMS CORRESPONDANTS

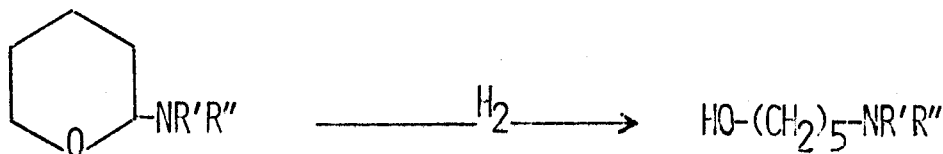
—ooo0ooo—ooo0ooo—

PARTIE THEORIQUE

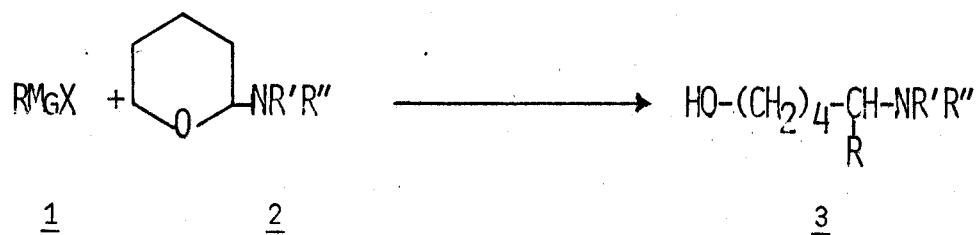
—○○○○—

I - PRÉPARATION DES AMINOALCOOLS

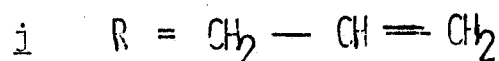
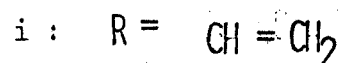
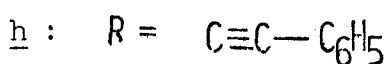
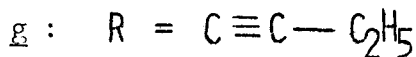
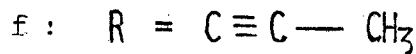
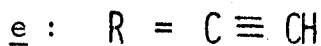
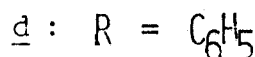
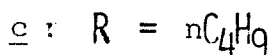
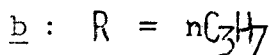
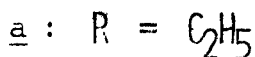
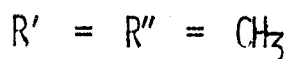
L'hydrogénation catalytique des α -aminotétrahydropyranes effectuée à pression atmosphérique et à température ambiante constitue une synthèse facile d'ami-
no-5 pentanols-1 (1,2) :



Une méthode plus générale d'obtention des alcools aminés-1,5 saturés, acéty-
léniques ou éthyléniques, consiste à rompre la liaison C α -O des α -aminotétrahydro-
pyranes sous l'action des dérivés organométalliques (principalement des organo-
magnésiens) (3 à 12) :



Nous avons utilisé cette réaction pour préparer la plupart des composés 3



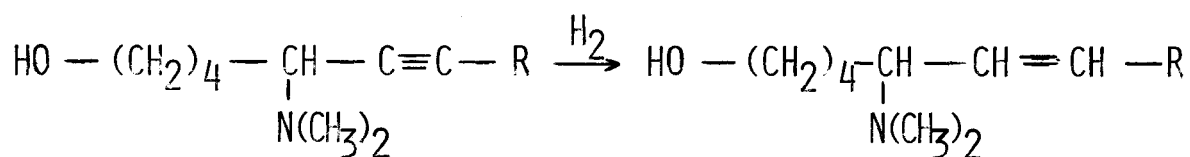
Les diméthylamino-5 alcanols-1,3 a, b, c s'obtiennent selon (7) avec des rendements moyens. L'utilisation des organolithiens selon (12) aurait probablement permis d'améliorer le rendement. Une autre voie d'accès consiste à hydrogéner les composés insaturés lorsqu'ils sont facilement accessibles ; ainsi 3 b est obtenu presque quantitativement par hydrogénation sur nickel de Raney de 3 j, ce dernier étant obtenu par réaction magnésienne avec un rendement supérieur à 80 %.

Les diméthylamino-5 alcynes-6 ol-1 3 e à 3 h ont été synthétisés à partir des magnésiens acétyléniques vrais selon (11, 9, 10).

L'action du magnésien du bromure de vinyle préparé dans le tétrahydrofuranne fournit 3 i. J. Ficini et H. Normant (5) ont ainsi obtenu le diéthylamino-5 heptène-6 ol-1.

Le magnésien du chlorure d'allyle se condense avec l' α -diméthylaminotétrahydropyranne pour donner 3 j. Le rendement est bon à condition de préparer le magnésien dans l'éther, vers 20° et en milieu suffisamment dilué.

La semi-hydrogénation des diméthylamino-5 alcynes-6 ol-1 fournit les diméthylamino-5 alcènes-6 ol-1 :



3 f,g,h

3 k,l,m

3 k, cis et trans : R = CH₃

3 l, cis : R = C₂H₅

3 m, cis : R = C₆H₅

Les isomères cis ont été obtenus par hydrogénation catalytique de 3 au moyen de palladium de Lindlar, en présence de pyridine ; l'isomère trans 3 k a été préparé par hydrogénation de 3 f à l'aide de calcium et du mélange NH₃/THF à 60° selon (13).

Les produits obtenus sont purs dès le premier tour de distillation. Leur stabilité thermique permet le contrôle de leur pureté par C.P.V., même à des températures supérieures à 200°. Le contrôle de pureté des composés 3 d, 3 h, et 3 m, de point d'ébullition élevé, a été effectué par C.C.M.. Les aminoalcools inconnus ont été soigneusement identifiés ; les aminoalcools insaturés ont été dosés par deux méthodes :

- 1° - par dosage protométrique d'azote qui doit être effectué par l'acide perchlorique en solution acétique, étant donné la faible basicité des amines propargyliques et allyliques.
- 2° - par le dosage d'insaturation qui est réalisé par microhydrogénation en présence de nickel de Raney ou de charbon palladié à 10%.

Nous avons quelquefois observé l'hydrogénolyse de la liaison C-N dans les conditions habituelles d'hydrogénation, en particulier dans les transformations des composés à fonction amine propargylique ou allylique. L'emploi du cyclohexane ou d'une solution de soude ou de potasse alcoolique 0,5 à 1N permet d'éviter ce phénomène. L'identité des temps de rétention en C.P.V. ou des Rf en C.C.M. des produits obtenus par hydrogénation et de ceux des composés saturés correspondants permet d'authentifier les aminoalcools insaturés.

La caractérisation des produits nouveaux a été complétée par l'étude de leurs propriétés spectroscopiques (I.R. et R.M.N.). En I.R. la fonction alcool est caractérisée par une bande d'absorption vers 3250-3500 cm^{-1} , fréquence de valence de la liaison O-H élargie par chélation avec la fonction basique et par les associations moléculaires ; l'absorption à 1050 cm^{-1} caractérise la fréquence de déformation O-H et de valence C-O d'alcool primaire.

Les composés 3 f à 3 h, à fonction acétylénique bisubstituée, n'ont qu'une très faible absorption dans la région 2225-2250 cm^{-1} , fréquence de valence d'alcyne bisubstitué.

3 i et 3 j possèdent en I.R. les vibrations caractéristiques d'une double liaison monosubstituée :

- 1° - 905-907 cm^{-1} vibration de déformation hors du plan =CH₂,
- 2° - 992-995 cm^{-1} vibration de déformation hors du plan =CH.
- 3° - 1638-1642 cm^{-1} vibration de valence C=C d'alcène monosubstitué,
- 4° - 1815-1830 cm^{-1} vibration de combinaison des fréquences 1° et 2°.
- 5° - 3095-3100 cm^{-1} vibration de valence =CH₂.

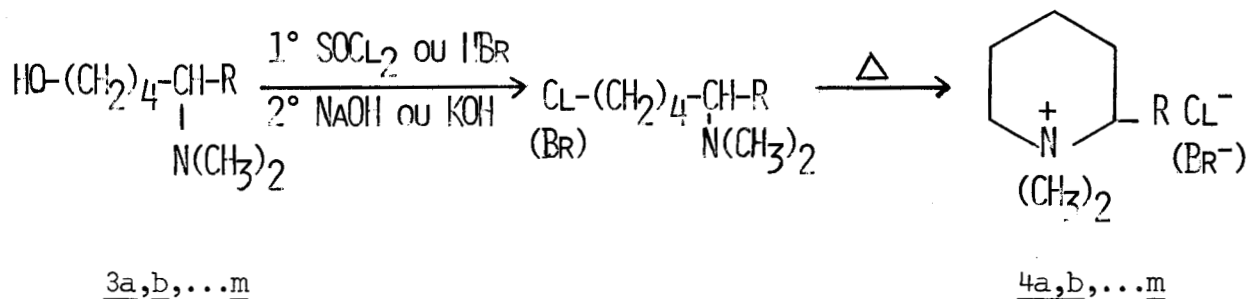
Pour les aminoalcools 3_k ou 3_l dont la liaison éthylénique est bisubstituée, la vibration de valence est située à 1655 cm⁻¹ pour les isomères cis et à 1672 cm⁻¹ pour l'isomère trans 3_k, tandis que les fréquences de déformation hors du plan sont centrées à 722-732 cm⁻¹ pour les isomères cis et à 972 cm⁻¹ pour l'isomère trans. Le composé 3_m possède les vibrations caractéristiques d'une double liaison conjuguée avec un noyau aromatique.

En R.M.N., les aminoalcools sont caractérisés par le signal dû au proton de l'hydroxyle entre δ = 4,4 à 4,9 ppm (singulet disparaissant par addition de D₂O). Le radical -N(CH₃)₂ donne un singulet d'intensité 6 vers δ = 2,2 ppm.

II - PRÉPARATION DES HALOGÉNURES DE DIMÉTHYL-1,1 PIPÉRIDINIUMS -

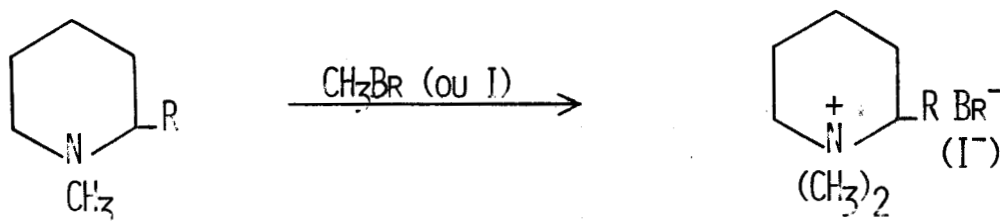
Les aminoalcools-1,5 à fonction alcool primaire sont facilement estérifiés par SOCl₂ (méthode A) ou par HBr (méthode B) en halohydrates d'aminoesters halogénés. L'addition de base minérale à froid libère les amines de leurs sels. La cyclisation de Gabriel (réaction d'Hofmann intramoléculaire) de ces amines halogénées à halogène primaire est très facile et conduit aux pipéridines ou aux sels de pipéridiniums avec d'excellents rendements (14,4,7,15,16).

Nous avons appliqué cette transformation aux aminoalcools 3 pour passer aux halogénures de diméthyl-1,1 pipéridiniums substitués en 2 (composés 4) :



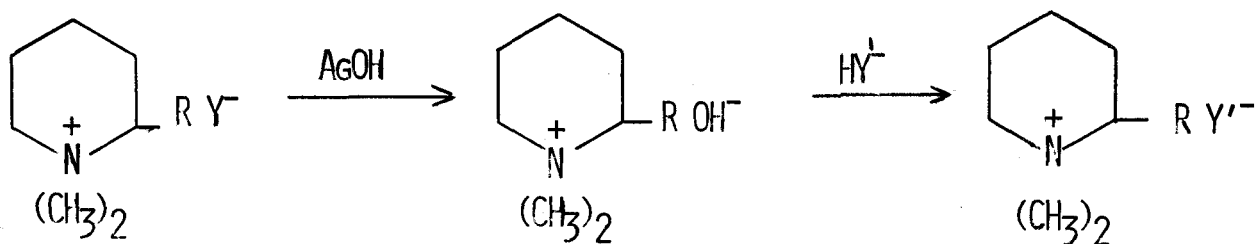
Méthodes A et B

Une autre méthode d'obtention de ces halogénures d'ammoniums quaternaires consiste à faire réagir un halogénure de méthyle sur la N-méthyl pipéridine correspondante (méthode C) :



Méthode C

On peut également réaliser l'échange de l'halogène en milieu aqueux par l'intermédiaire de la base (méthode D) :



(Y et Y' = halogènes)

Méthode D

La réaction de cyclisation de Gabriel donne souvent des rendements supérieurs à 80 %. Les halogénures d'ammoniums quaternaires 4 sont généralement des composés assez hygroscopiques ; ils sont solubles dans l'eau et les alcools ; insolubles dans l'éther, l'acétate d'éthyle, le benzène et le toluène. Thermiquement ils sont relativement stables, ils fondent en se décomposant généralement au-dessus de 200°. La pureté des sels est déterminée par dosage de l'ion halogène par gravimétrie ou par potentiométrie à l'aide d'une solution titrée de nitrate d'argent.

HBr sec à 60° isomérisé le diméthylamino-5 octène-7 ol-1 3 j et conduit, après réaction de Gabriel, au bromure de diméthyl-1,1(propène-1" yl)-2 pipéridinium 4 k forme trans ; ce bromure est différent de celui obtenu par réaction d'échange d'halogène à partir du chlorure de diméthyl-1,1 allyl-2 pipéridinium 4 j.

En R.M.N. les halogénures de pipéridiniums 4 ont deux singulets d'égale intensité correspondants aux deux groupements méthyles fixés à l'azote, qui résonnent entre $\delta = 2,95$ et $3,20$ ppm. Le méthyle équatorial donne un signal à champ plus faible que celui en position axiale (17,18). Leur position est fonction du substituant en 2, la nature de l'halogène n'a pas d'influence notable (tableau I), par contre la substitution de l'anion halogène par $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$ déplace les signaux des protons portés par les carbones en α de l'azote vers

les champs forts (19). Les sels de diméthyl-1,1 pipéridiniums 4 doivent donc exister sous une seule configuration, celle où le substituant en 2 est équatorial, étant la plus probable (figure 1) :

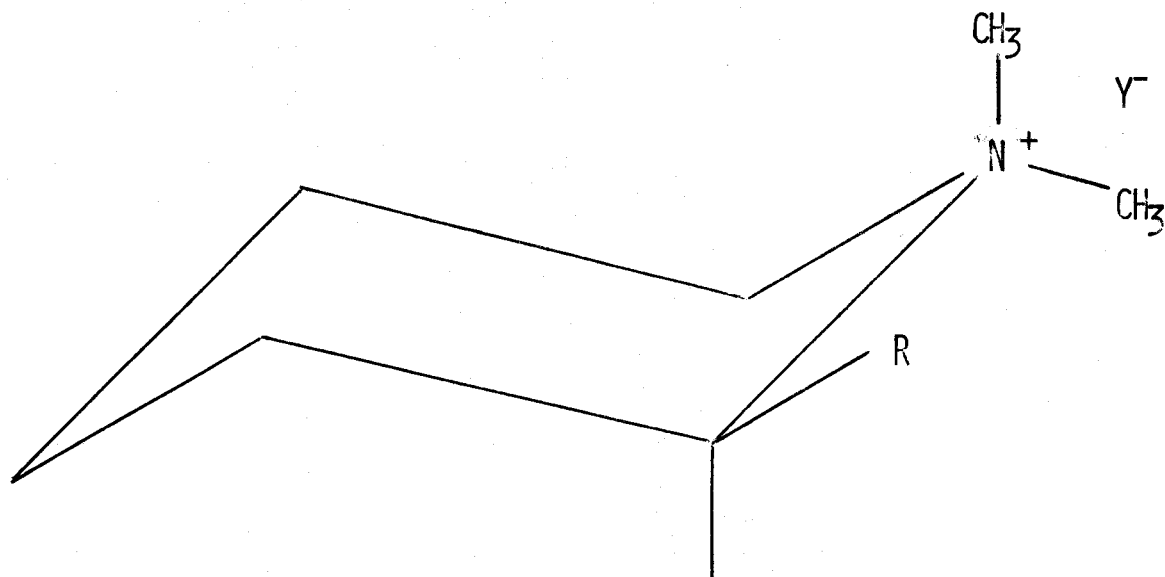
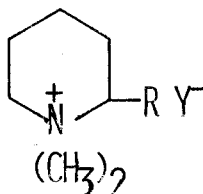


Fig. 1

—○○○○○○○○—

TABLEAU I

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES PROTONS DU RADICAL = $\overset{+}{N}(\text{CH}_3)_2$
DES HALOGÉNURES DE DIMETHYL-1,1 PIPERIDIINIUMS 4



N°	R	Y ⁻	CH ₃ équatorial ppm	CH ₃ axial ppm
<u>4b</u>	nC ₃ H ₇	Br	3,18	2,96
<u>4c</u>	nC ₄ H ₉	Br	3,17	2,96
<u>4c</u>	nC ₄ H ₉	I	3,17	2,95
<u>4d</u>	C ₆ H ₅	Cl	3,02	2,99
<u>4d</u>	C ₆ H ₅	I	2,99	2,96
<u>4i</u>	CH = CH ₂	Cl	3,09	2,98
<u>4k</u>	CH = CH-CH ₃ cis	Cl	3,03	2,96

Les spectres de R.M.N. ont été effectués dans l'eau lourde. La référence interne est le sel de sodium de l'acide (triméthylsilyl)-3 propane sulfonique.



PARTIE EXPERIMENTALE

I - PRÉPARATION DES DIMÉTHYLAMINO-5 PENTANOLS-1, 3

La pureté des aminoalcools préparés (sauf 3 d, 3 h et 3 m) est vérifiée par C.P.V. à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer type F20. On utilise une colonne de longueur 2m, diamètre 1/8 de pouce, remplie de chromosorb P 60-80 mesh à 15% de Carbowax 20M et 5% de potasse. Pour les composés 3 d, 3 h et 3 m, nous avons utilisé la chromatographie en couche mince. Dans ce cas les chromatogrammes ont été effectués sur gel de silice ; comme éluant nous avons utilisé un mélange de chloroforme, méthanol et une solution d'ammoniaque (75/25/1). La visualisation est faite à la vapeur d'iode. Les dosages d'azote basique ont été effectués par protométrie, suivie par potentiométrie à l'aide d'une solution d'acide perchlorique dans l'acide acétique.

Les spectres I.R. ont été obtenus à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer, modèle 21. Pour caractériser l'intensité des vibrations, nous utiliserons les abréviations suivantes : T.F. : très forte ; F : forte ; f : faible ; tf : très faible ; les fréquences caractéristiques sont évaluées en cm^{-1} .

Les spectres de R.M.N. ont été enregistrés sur un appareil Varian A 60, la référence interne est le tétraméthylsilane ; les glissements chimiques des différents protons sont indiqués en δ , ppm.

L' α -diméthylamino tétrahydropyranne a été synthétisé selon (7).

Certains aminoalcools ont été caractérisés par leur iodométhylate obtenu avec un rendement presque quantitatif en faisant réagir à température ambiante un excès de 20% d'iodure de méthyle sur l'aminoalcool en solution dans l'acétate d'éthyle.

a) DIMETHYLAMINO-5 PENTANOLS-1 3a à 3 d :

Ils étaient connus, nous les avons préparés selon (7).

b) DIMETHYLAMINO-5,ALCYNE-6, OLS-1 3 e à 3 h :

Diméthylamino-5 heptyne-6 ol-1, 3 e : connu, préparé par (11).

R.M.N. (CCl₄) : 1,52 ppm, massif d'intensité 6 : CH₂ en 2,3 et 4

2,2 ppm, singulet d'intensité 6 : -N(CH₃)₂

2,31 ppm, massif d'intensité 1 : CH

3 à 3,67 ppm, massif d'intensité 3 : CH₂ en 1 et CH en 5

4,4 ppm, singulet d'intensité 1 : -OH

Diméthylamino-5 octyne-6 ol-1, 3 f : inconnu.

Le magnésien acétylénique est obtenu à partir du bromure d'éthylmagnésium en utilisant 6 moles d'éther par atome de magnésium. Pour 0,1 mole de diméthylamino-2 tétrahydropyranne, on emploie 0,15 mole de bromure d'éthyle, un excès de 5 % de magnésium et 0,22 mole de propyne. La condensation de l'organométallique et de l'aminoépoxyde dilué dans 2 volumes d'éther sec est effectuée à 20-25°. Puis on porte à reflux de l'éther pendant 3 heures. L'hydrolyse de l'alcoolate est effectuée en présence de glace et d'un mélange de 3 moles de chlorure d'ammonium et 3 moles d'ammoniaque par mole de dérivé halogéné utilisé. L'aminoalcool est extrait à l'éther, séché sur carbonate de potassium et distillé avec un rendement de 77 %.

Diméthylamino-5 octyne-6 ol-1, C₁₀H₁₉NO :

Eb₁₄ = 138,5 - 139° ; n_D²³ = 1,4744 , d₄²³ = 0,922.

R.M. : calc. : 51,84 ; tr. : 51,63

Analyse : N % calc. : 8,28 ; tr. : 8,25

Indice d'hydrogène : calc. : 264,9 ; tr. : 254,5 (Ni de Raney, Et OH, KOH N).

I.R. : 3350 (TF), 2250 (tf), 1050 cm⁻¹ (TF).

Iodométhylate, C₁₁H₂₂INO :

Rdt : 99% F_{inst.} = 143 - 144°

Analyse : I% calc. : 40,78 ; tr. : 40,66 (gravimétrie).

Diméthylamino-5 nonyne-6 ol-1, 3 g : Produit inconnu. Même mode opératoire que pour le précédent. Obtenu avec un rendement de 78,3%.

Diméthylamino-5 nonyne-6 ol-1, C₁₁H₂₁NO :

Eb_{0,15} = 84° ; n_D²³ = 1,4704, d₄²³ = 0,906.

R.M. : calc. : 56,46 ; tr. : 56,48

Analyse : N% calc. : 7,64 ; tr. : 7,66

Indice d'hydrogène : calc. : 244,6 ; tr. 251,2 (Ni de Raney, EtOH, KOH)

Indice de semi-hydrogénation : calc. : 122,3 ; tr. : 124,8 (Pd de Lindlar, EtOH, pyridine)

I.R. : 3300 (TF), 2230 (tf), 1050 cm⁻¹ (TF)

R.M.N. (CCl₄) : 1,11 ppm, triplet d'intensité 3 : CH₃ en 9

1,44 ppm, massif d'intensité 6 : CH₂ en 2, 3, 4

1,9 - 2,5 ppm, massif avec singulet à 2,16 ppm, d'intensité 8 :
-N(CH₃)₂ et CH₂ propargylique

3 à 3,5 ppm, massif d'intensité 1 : CH propargylique en 5

3,35 à 3,75 ppm, triplet d'intensité 2 : CH₂ en 1

4,73 ppm, singulet d'intensité 1 : HO-

Iodométhylate, C₁₂H₂₄INO :

Rdt : 100% F_{inst.} = 119,5 - 120°

Analyse : I% calc. : 39,02 ; tr. : 38,99 (gravimétrie)

Diméthylamino-5 phényl-7 heptène-6 ol-1, C₁₅H₂₁NO, 3 h : Connus, ils ont été préparés par C. Glacet et Kopka (9).

R.M.N. (CCl₄) : 1,6 ppm, massif large d'intensité 6 : CH₂ en 2,3 et 4
2,28 ppm, singulet d'intensité 6 : -N(CH₃)₂
3,2 à 3,75 ppm, massif d'intensité 3 : CH propargylique et CH₂ en 1
4,45 ppm, singulet d'intensité 1 : -OH
7 à 7,6 ppm, massif d'intensité 5 : protons aromatiques.

c) DIMETHYLAMINO-5 HEPTENE-6 OL-1, 3 i :

On le prépare comme le dérivé diéthylé (5). Le magnésien du bromure de vinyle est préparé à partir de 0,237 atome de magnésium et de 0,2636 mole de bromure de vinyle placé dans une ampoule à brome réfrigérée. On utilise 1,15 mole de tétrahydrofurane, la température est maintenue vers 50°. On termine la formation du magnésien par un chauffage pendant 30 mn toujours à 50°. On condense à 30° avec 0,176 mole d' α -diméthylaminotétrahydropyranne dilué dans 30 cm³ de THF. Puis on termine par un chauffage à 40-50° pendant 30 mn. On hydrolyse dans les conditions habituelles. On effectue 6 extractions à l'éther de 100 cm³ chacune, sèche sur carbonate de potassium. Après distillation, on récupère 11,4 g de produit (Rdt = 41 %).

Une extraction en continu de l'aminoalcool pendant 24 heures, permet d'élever le rendement à 87,3 % (solubilité de l'aminoalcool dans l'eau).

Diméthylamino-5 heptène-6 ol-1, C₉H₁₉NO :

E_b_{10,5} = 116° ; n_D²³ = 1,4649, d₄²³ = 0,8986

R.M. calc. : 48,76 ; tr. : 48,37

Analyse : N % calc. : 8,91 ; tr. : 8,85

Indice d'hydrogène : calc. : 142,6 ; tr. : 145,5 (Ni de Raney, EtOH, KOH)

I.R. : 3350 (TF), 3095 (f), 1830 (tf), 1642 (F), 1050 (TF), 995 (F), 905 cm⁻¹(TF).

R.M.N. (CCl₄) : 1,4 ppm, massif d'intensité 6 : CH₂ en 2,3 et 4

2,19 ppm, singulet d'intensité 6 : -N(CH₃)₂

2,6 ppm, massif d'intensité 1 : CH allylique

3,47 ppm, triplet d'intensité 2 : CH₂ en 1

4,92 ppm, singulet d'intensité 1 : HO-

4,8 à 5,9 ppm, multiplet d'intensité 3 : CH₂=CH

Iodométhylate, C₁₀H₂₂INO :

Rdt : 96,7% F.
inst. = 105 - 105,5°

Analyse : I% calc. : 42,42 ; tr. : 42,12 (gravimétrie).

d) DIMETHYLAMINO-5 OCTENE-7 OL-1, 3 j :

Le magnésien du chlorure d'allyle est préparé à 15° en utilisant 8 à 10 moles d'éther par mole de dérivé halogéné. Pour 0,4 mole d' α -diméthylaminotétrahydropyranne on utilise 0,6 mole de chlorure d'allyle et 0,68 atome de magnésium. Après l'addition du dérivé halogéné, on laisse 2 heures à 5°. L'aminoépoxyde dilué dans deux volumes d'éther est ajouté à 20-25°. On termine en laissant deux heures à température ambiante. Après hydrolyse on extrait l'aminoalcool à l'éther ; à cause de la solubilité du produit dans l'eau, il est nécessaire de faire trois extractions de 150 cm³ chacune et trois autres de 300 cm³ chacune. Après distillation on récupère 55,8g de produit (Rdt = 81,5%).

Diméthylamino-5 octène-7 ol-1, C₁₀H₂₁NO :

Eb₁₁ = 127° ; n_D^{19,5} = 1,4677, d₄^{19,5} = 0,900

R.M. : calc. : 53,38 ; tr. : 52,88

Analyse : N% calc. : 8,18 ; tr. : 8,26

Indice d'hydrogène : calc. : 130,9 ; tr. : 131,5 (Ni de Raney, EtOH)

I.R. : 3350 (TF), 3100 (f), 1815-1820 (tf), 1638 (F), 1050 (TF), 992 (F), 907cm⁻¹
(TF)

Diméthylamino-5 octanol-1, C₁₀H₂₃NO : Dans un autoclave d'un litre, on introduit 0,86 mole de diméthylamino-5 octène-7 ol-1, 350 cm³ d'alcool absolu et 19g de Ni de Raney. La pression initiale d'hydrogène est d'environ 100 atmosphères. L'hydrogénation est terminée en quelques minutes à froid ; on récupère, après distillation, 144,55g de produit (Rdt = 97%), composé identique à celui décrit par Gaumeton et Glacet (7).

e) DIMETHYLAMINO-5 ALCENE-6^{ol}-1, 3 k à m :

1° - Isomères cis :

Pour hydrogéner 0,1 mole d'aminoalcool, dissous dans 75 cm³ d'alcool absolu, on emploie 5 cm³ de pyridine sèche et 1 g de catalyseur de Lindlar préparé selon (20). On hydrogène à pression atmosphérique dans une fiole permettant des prises d'essais à l'aide d'une seringue chromatographique. L'avancement de la réaction est suivie par mesure volumétrique et CPV (13).

Diméthylamino-5 octène-6 ol-1, forme cis, C₁₀H₂₁NO, 3 k :

Rdt : 98,8 %

Eb₁₄ = 133,5 - 134° ; n_D²³ = 1,4693 , d₄²³ = 0,8997

R.M. : calc. : 53,38 ; tr. 53,05.

Analyse : N % calc. : 8,18 ; tr. : 8,12

I.R. : 3350 (TF), 1655 (tf), 1050 (TF), 722 cm⁻¹ (TF)

R.M.N. (CCl₄) : 1,2 à 1,9 ppm, massif avec doublet à 1,67 ppm, d'intensité 9 : CH₂ en 2,3,4 et CH₃ allylique
2,17 ppm, singulet d'intensité 6 : -N(CH₃)₂
2,85 à 3,65 ppm, multiplet d'intensité 3 : CH en 5 et CH₂ en 1
4,6 ppm, singulet d'intensité 1 : -OH
5,05 à 5,9 ppm, multiplet d'intensité 2 : -CH=CH-

Iodométhylate, C₁₁H₂₄INO :

Rdt = 97,2 % F_{inst.} = 129 - 129,5°

Analyse : I % calc. : 40,52 ; tr. : 40,35 (gravimétrie)

Diméthylamino-5 nonène-6 ol-1, forme cis, C₁₁H₂₃NO, 3 l

Rdt = 98,2 %

Eb_{0,7} = 98° ; n_D²³ = 1,4685 , d₄²³ = 0,8907

R.M. : calc. : 58,00 ; tr. : 57,88

Analyse : N % calc. : 7,56 ; tr. : 7,56.

Indice d'hydrogène : calc. : 121,0 ; tr. : 122,4 (NiR, EtOH)

I.R. : 3300 (TF), 1655 (tf), 1050 (TF), 732 cm^{-1} (TF)

R.M.N. (CCl_4) : 0,95 ppm, triplet d'intensité 3 : CH_3 en 9

1,37 ppm, massif d'intensité 6 : CH_2 en 2,3 et 4

1,9 à 2,35 ppm, massif avec singulet à 2,14 ppm, d'intensité 8 :
- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et CH_2 allylique

2,8 à 3,2 ppm, massif d'intensité 1 : CH en 5

3,44 ppm, triplet d'intensité 2 : $-\text{CH}_2$ en 1

4,79 ppm, singulet d'intensité 1 : -OH

4,82 à 5,83 ppm, multiplet d'intensité 2 : $-\text{CH}=\text{CH}-$

Iodométhylate, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{INO}$:

Rdt = 99 % $F_{\text{inst.}} = 123 - 123,5^\circ$

Analyse : I % calc. : 38,78 ; tr. : 38,47 (gravimétrie).

Diméthylamino-5 phényl-7 heptène-6 ol-1, forme cis, $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}$, 3m :

Hydrogénation plus lente.

Rdt = 96,9 %

$\text{Eb}_{0,4} = 136^\circ$; $n_D^{23} = 1,5367$, $d_4^{23} = 0,9868$

R.M. : calc. : 73,02 ; tr. : 73,84

Analyse : N % calc. : 6,00 ; tr. : 5,96

Indice d'hydrogène : calc. : 96,0 ; tr. : 96,8 (Ni de Raney, EtOH)

I.R. : 3300 (TF), 1602 (f), 1578 (tf), 1050 (TF), 733 (F), 697 cm^{-1} (TF)

R.M.N. (CCl_4) : 1,1 à 1,7 ppm, massif d'intensité 6 : CH_2 en 2, 3 et 4

2,13 ppm, singulet d'intensité 6 : $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$

3,1 à 3,6 ppm, massif d'intensité 3 : CH_2 en 1 et CH en 5

4,33 ppm, singulet d'intensité 1 : -OH

5,52 ppm, triplet d'intensité 1 : H en 6

6,62 ppm, doublet d'intensité 1 : H en 7

7,2 ppm, singulet large d'intensité 5 : protons aromatiques.

2° - Isomère trans :

Diméthylamino-5 octène-6 ol-1, forme trans, C₁₀H₂₁NO, 3k :

Obtenu selon (13) par hydrogénation chimique du diméthylamino-5 octyne-6 ol-1.

A 0,065 mole d'aminoalcool acétylénique et 250 cm³ de THF sec dans un autoclave d'un litre, on ajoute 0,065 atome de calcium et 200 cm³ d'ammoniac. On porte 20 heures à 60°. Après évaporation de l'ammoniac, on filtre sur buchner et lave le filtre avec un peu d'eau.

On sèche sur carbonate de potassium et distille.

On récupère 4,15 g de produit (Rdt = 81 %).

Eb₁₂ = 129,5-130°.

En réalité nous avons un mélange de composition suivante (déduite par CPV :

Diméthylamino-5 octanol-1	: 5 % en moles
Diméthylamino-5 octène-6 ol-1, forme trans	: 84 % en moles
Diméthylamino-5 octène-6 ol-1, forme cis	: 8,5 % en moles
Diméthylamino-5 octyne-6 ol-1	: 1,5 % en moles

I.R. : 3350 (TF), 1672 (f), 1050 (TF), 972 (TF), 722 cm⁻¹ (f).

II - PRÉPARATION DES HALOGÈNURES DE DIMÉTHYL-1,1 PIPÉRIDINIUMS, 4

a) METHODE A : (Chlorures de pipéridiniums)

Les chlorhydrates d'aminoesters chlorhydriques ont été obtenus par addition, à une température inférieure à 15°, d'une solution dans 1,5 volume de toluène sec d'un excès (10 à 20 %) de chlorure de thionyle distillé, à l'aminoalcool dilué dans deux volumes de toluène. On abandonne une nuit, porte 1/2 heure à 60° et élimine sous vide partiel les produits volatils et environ la moitié du toluène. On libère à froid vers 0° la fonction amine de son chlorhydrate, par addition de deux moles de soude ou de potasse par mole d'aminoalcool employé. La phase

organique est extraite à l'éther rapidement à froid et séchée sur sulfate de sodium. On porte à reflux la solution organique en ajoutant l'un des solvants jusqu'à ce que le point d'ébullition soit de 75-80°. Le volume de la solution (toluène + éther) doit être d'environ un litre par mole d'amine halogénée, pour favoriser la réaction de Gabriel et limiter la réaction d'Hofmann intermoléculaire qui est importante en milieu concentré.

La réaction de cyclisation est rapide à 80°. Elle est pratiquement terminée en 3 heures. On maintient la température à 80° jusqu'à cessation de précipité d'ammonium quaternaire. On filtre le précipité, sèche sous vide et recristallise un échantillon analytique du mélange alcool absolu-acétate d'éthyle.

b) METHODE B : (bromures de pipéridiniums).

Une solution de 0,1 mole d'aminoalcool dans 50 cm³ de benzène ou de toluène sec est saturée à 50-60° pendant 8 heures par HBr sec, de façon à estérifier aussi complètement que possible la fonction alcool primaire. On a d'abord salification de l'amine, puis estérification lente de la fonction alcool. La suite du traitement est identique à celui de la méthode A.

NOTE : Dans ces conditions, le diméthylamino-5 octène-7 ol-1 est isomérisé et après traitement on obtient non pas le bromure de diméthyl-1,1 allyl-2 pipéridinium, mais le bromure de diméthyl-1,1 (trans propène-1" yl)-2 pipéridinium.

c) METHODE C :

A 0,05 mole de méthyl-1 pipéridine substituée en 2, dans 40 cm³ de toluène ou d'acétate d'éthyle, on ajoute un excès d'environ 20 % d'halogénure de méthyle. L'iodure de méthyle réagit à froid ; la réaction du bromure de méthyle est effectuée en tube scellé pendant 48 heures à 65°. Le rendement est presque quantitatif.

d) METHODE D : (Echange d'halogène)

L'halogénure de pipéridinium dissous dans l'eau est agité continuellement pendant quelques heures avec de l'hydroxyde d'argent fraîchement préparé à partir de 150 à 200 % de la théorie de nitrate d'argent. Après avoir vérifié l'absence d'ions X^- dans la solution, on filtre l'halogénure d'argent. On acidifie par l'hydracide correspondant jusqu'à pH = 2, et chasse l'eau sous pression réduite. Le produit brut récupéré avec un rendement excellent est recristallisé du mélange alcool absolu-acétate d'éthyle.

- Action de HBr sec à 60° sur le diméthylamino-5, octène-7 ol-1 :

En appliquant la méthode B, on obtient, après cyclisation de Gabriel, le bromure de diméthyl-1,1 (propène-1" yl)-2 pipéridinium, forme trans, $C_{10}H_{20}BrN$,

Rdt = 85 % $F_{inst} = 200^\circ$ (point de fusion différent de 4 j, voir tableau II).

Analyse : Br % calc. : 34,125 ; tr. : 34,01 (gravimétrie)

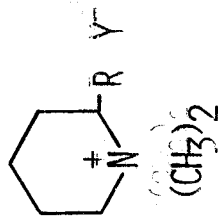
I.R. : (en phase solide dans KBr) 1655-1675 cm^{-1} (f) : vibration de valence C=C bisubstitué, tandis que l'I.R. de 4 j (Y =Cl ou Br) présente la vibration de valence C=C monosubstitué à 1642 cm^{-1} .

Les halogénures de pipéridiniums sont caractérisés par leur point de fusion instantané pris au bloc de Maquenne et au bloc à gradient de température. Le dosage d'halogène a été déterminé par potentiométrie, à l'aide d'une solution titrée de nitrate d'argent, ou par gravimétrie.

Le tableau II rassemble les différents sels préparés et les méthodes employées.

TABLEAU II

PRÉPARATION DES HALOGÉNURES DE DIMÉTHYL-1,1 PIPÉRIDINIUMS 4 :



N°	Méthode	R	Y	Formule	Rdt %	F _{inst.} °		Y %
						tr.	littérature	
4 a	A	C ₂ H ₅	Cl	C ₉ H ₂₀ ClN	88	229	229 (7) - 200 (21)	calc. 19,95 tr. 19,82
4 b	A	n C ₃ H ₇	Cl	C ₁₀ H ₂₂ ClN	79	232 - 233	234 (7)	18,49 18,54
4 b	C	"	Br	C ₁₀ H ₂₂ BrN	98,3	220 - 221	inconnu	33,83 33,81
4 c	A	n C ₄ H ₉	Cl	C ₁₁ H ₂₄ ClN	78,8	225,5-226,5	"	17,23 17,28
4 c	B	"	Br	C ₁₁ H ₂₄ BrN	90	209 - 210	"	31,94 32,02
4 c	D(Br)*	"	I	C ₁₁ H ₂₄ IN	95	163 - 163,5	164 (22)	42,70
4 c	C	"	I	C ₁₁ H ₂₄ IN	98	163 - 163,5	164 (22)	42,70
4 d	A	C ₆ H ₅	Cl	C ₁₃ H ₂₀ ClN	86,3	267 - 268	inconnu	15,71 15,68
4 d	D(Cl)*	"	Br	C ₁₃ H ₂₀ BrN	95,6	239,5	"	29,575 29,71
4 d	D(Cl)*	"	I	C ₁₃ H ₂₀ IN	93,6	176,5- 178	178 - 179,5 (23) 180 (24)	40,01 40,15
4 e	A	HC≡C	Cl	C ₉ H ₁₆ ClN	78,1	264 - 266 ^{***} 247 - 250 ^{****}	inconnu	20,41 20,34

BUS LILLE

TABEAU II (SUITE)

N°	Méthode	R	Y	Formule	Rdt %	F _{inst.} °	Littérature	Y %	tr.
4 f	A	CH ₃ -C≡C	Cl	C ₁₀ H ₁₈ ClN	92	233 - 234,5	inconnu	18,85	18,72
4 g	A	C ₂ H ₅ -C≡C	Cl	C ₁₁ H ₂₀ ClN	92,5	198,5- 200	"	17,58	17,58
4 h	A	C ₆ H ₅ -C≡C	Cl	C ₁₅ H ₂₀ ClN	84,2	218 - 219	"	14,195	14,145
4 i	A	CH ₂ =CH	Cl	C ₉ H ₁₈ ClN	92,2	213,5- 214	"	20,18	20,09
4 j	A	CH ₂ =CH-CH ₂	Cl	C ₁₀ H ₂₀ ClN	77	212 - 213	"	18,69	18,54
4 j	D(Cl)*	CH ₂ =CH-CH ₂	Br	C ₁₀ H ₂₀ BrN	92,5	169 - 169,5	"	34,125	34,27
4 k	A	CH ₃ -CH=CH cis	Cl	C ₁₀ H ₂₀ ClN	83	179 - 181	"	18,69	18,54
4 k	A	CH ₃ -CH=CH trans	Cl	C ₁₀ H ₂₀ ClN	81	207 - 209	"	18,69	18,51
4 l	A	C ₂ H ₅ -CH=CH cis	Cl	C ₁₁ H ₂₂ ClN	82,1	161,5- 163	"	17,40	17,23
4 m	A	C ₆ H ₅ -CH=CH cis	Cl	C ₁₅ H ₂₂ ClN	91,9	239	"	14,08	13,97

(*) halogène du sel de pipéridinium de départ

(**) point de fusion pris au bloc à gradient de température

(***) point de fusion pris au bloc Maquenne



DEUXIEME CHAPITRE

—○○○0000—○○○0000—

DECOMPOSITION THERMIQUE D'HYDROXYDES ET DE SELS

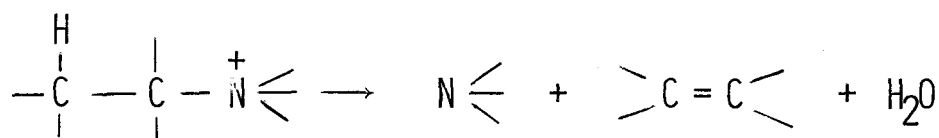
DE DIMETHYL-1,1 ALCOYL-2 PIPERIDINIUMS

—○○○0000—○○○0000—

PARTIE THEORIQUE

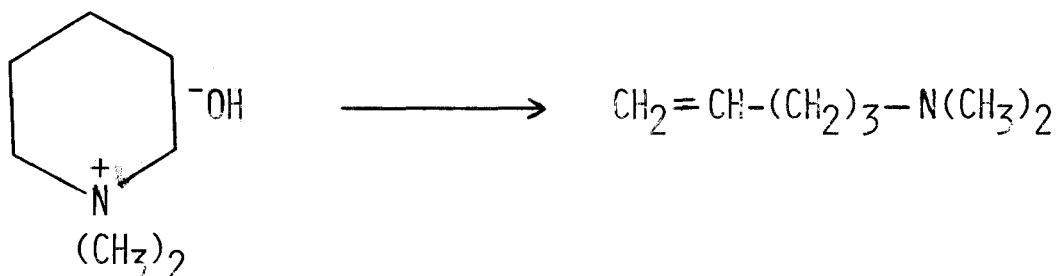
—○○○○○○—

La décomposition des hydroxydes d'ammoniums quaternaires avec formation d'une amine tertiaire, d'une oléfine et d'eau, a été mise en évidence, il y a plus d'un siècle par Hofmann (25,26) :

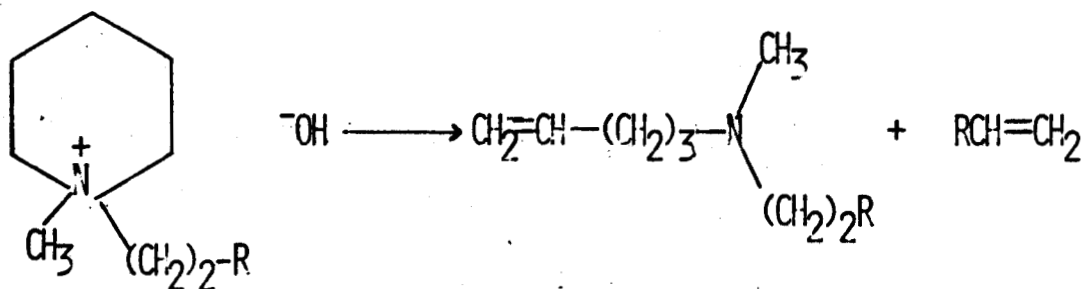


Depuis, cette réaction a été reprise par de nombreux auteurs, dont les travaux ont été résumés par Ingold (27), Cope et Trumbull (28) et Banthorpe (29). Coke (30) a rassemblé les travaux récents concernant la stéréochimie de la réaction d'élimination d'Hofmann. Cette réaction a été très étudiée en séries aliphatiques, par contre, mis à part les alcaloïdes (28), qui ont une structure particulière, on trouve peu de données bibliographiques concernant la décomposition d'hydroxydes d'ammoniums quaternaires où l'azote est engagé dans un cycle, en particulier dans la série de la pipéridine.

Dans cette classe de composés, les résultats les plus nombreux concernent la décomposition de l'hydroxyde de diméthyl-1,1 pipéridinium (31 à 34) :

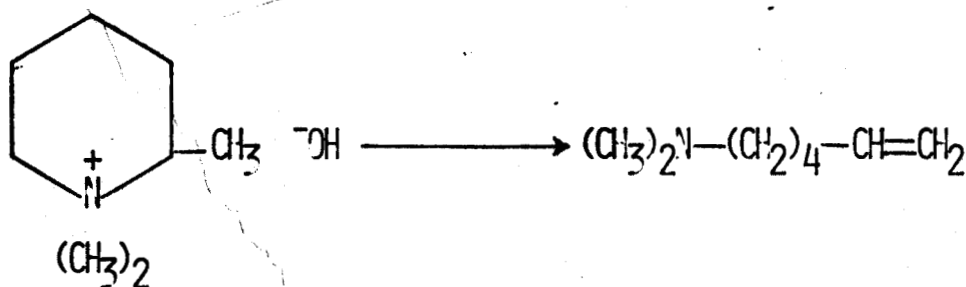


Les hydroxydes de méthyl-1 alcoyl-1 pipéridiniums ont également été étudiés (32,35,36,37), en particulier par Braun et Buchman (38) :

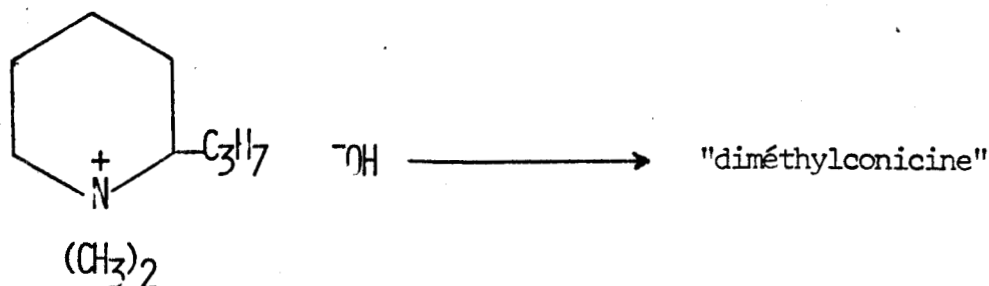


Des travaux ont également été faits sur le comportement thermique de différents sels de pipéridiniums non substitués sur le cycle, en tenant compte de la configuration de l'hétérocycle (39,40).

En ce qui concerne la décomposition des sels et hydroxydes de diméthyl-1,1 alcoyl-2 pipéridiniums, la littérature mentionne la pyrolyse de l'hydroxyde de diméthyl-1,1 méthyl-2 pipéridinium (41) :



Trois publications antérieures à 1900 (42,43,44), traitent de la pyrolyse de l'hydroxyde de diméthyl-1,1 propyl-2 pipéridinium préparé à partir de d-conicine. Mugdan (44) s'est rendu compte que la "diméthylconicine" obtenue, était un mélange dans lequel il identifie l' α -propyl N-méthyl pipéridine, le diméthylamino-4 octène-7 et le diméthylamino-1 octène-5. Mugdan reconnaît que la position de la fonction éthylénique n'est pas établie avec certitude :



Des auteurs Japonais ont publié en 1971 (45) l'étude de la pyrolyse d'hydroxydes de N-diméthyl pipéridiniums diversement substitués par des radicaux alcoyles, notamment en α . Ils ont repris la décomposition de l'hydroxyde de diméthyl-1,1 propyl-2 pipéridinium, apparemment sans avoir pris connaissance de nos résultats qui avaient été publiés en 1967 (46).

On peut attendre de la décomposition thermique d'un sel ou d'un hydroxyde de diméthyl-1,1 pipéridinium α -substitué les transformations suivantes (figure 2) :

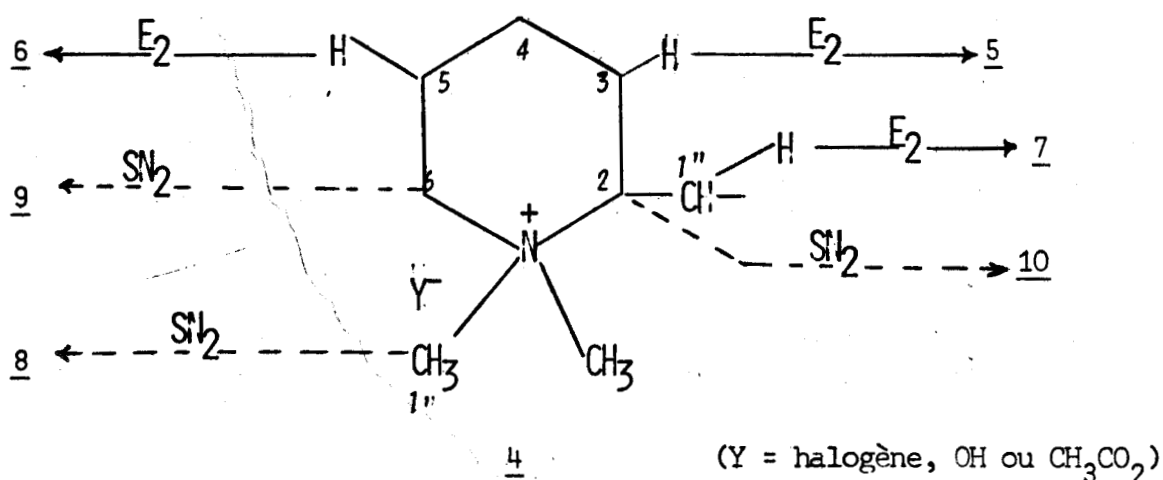


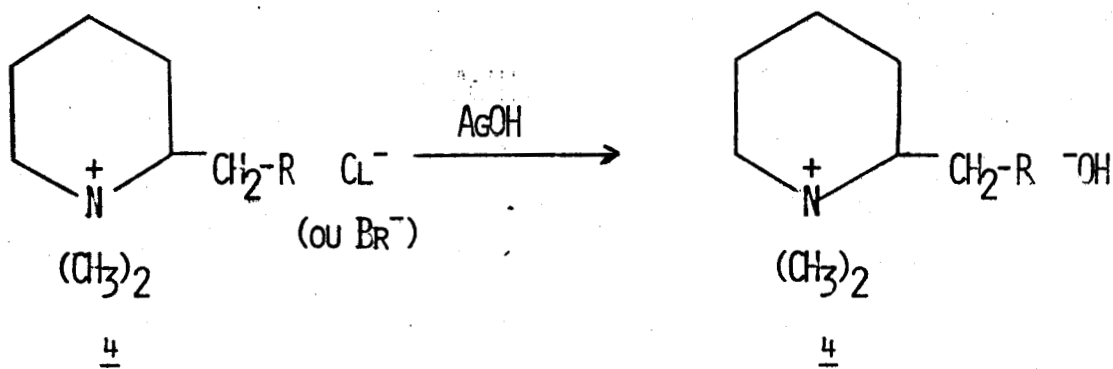
Fig. 2

L'ion OH fortement nucléophile doit surtout favoriser les réactions par élimination (attaque des hydrogènes portés par les carbones 3,5 et 1''), alors que les décompositions des halogénures et des acétates, dont les anions sont moins nucléophiles, se traduiront par des substitutions sur les carbones 1', 2 et 6.

Nous avons pyrolysé différents types de pipéridiniums α -substitués en vue de déterminer l'importance relative des décompositions par élimination et par substitution.

I - DÉCOMPOSITION DES HYDROXYDES DE DIMÉTHYL-1,1 ACOYL-2 PIPÉRIDINIUMS

Les halogénures de diméthyl-1,1 alcoyl-2 pipéridiniums 4 sont transformés en hydroxydes par l'intermédiaire de AgOH fraîchement préparé :



a : R = CH₃ ; b : R = C₂H₅ ; c : R = nC₃H₇

La décomposition thermique de la solution d'hydroxyde, après concentration sous vide partiel, se produit à température modérée, 110 à 130°. L'analyse du pyrolysate indique qu'il renferme quatre constituants (figure 3) :

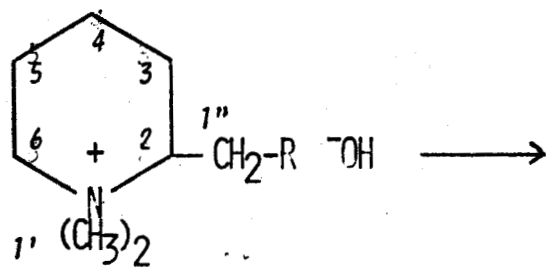
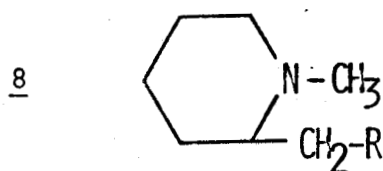
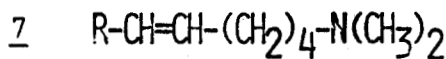
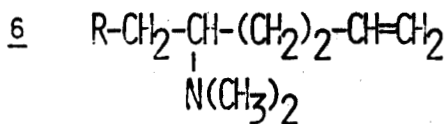
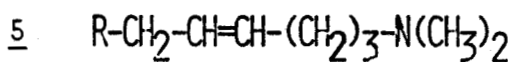


Fig. 3

Le tableau III résume la composition du mélange déduite par analyse par chromatographie en phase gaz.

TABLEAU III

PYROLYSE D'HYDROXYDES DE DIMÉTHYL-1,1 ALCOYL-2 PIPÉRIDINIUMS

Base	Rdt %	Composition du pyrolysate (en moles %)							
<u>4 a</u>	91,3	<u>5 a</u>	46,5	<u>6 a</u>	30	<u>7 a</u>	21,5	<u>8_{1a}</u>	2
						cis	9,3		
						trans	12,2		
<u>4 b</u>	90	<u>5 b</u>	53,5	<u>6 b</u>	23	<u>7 b</u>	15,3	<u>8 b</u>	8,2
<u>4 b</u> *	80	<u>5 b</u>	30	<u>6 b</u>	40	<u>7 b</u>	28		
<u>4 c</u>	93	<u>5 c</u>	41	<u>6 c</u>	34	<u>7 c</u>	22	<u>8 c</u>	3

* Résultats de la pyrolyse selon Eitaro Kitatsuji et Coll (45).



Les sels de pipéridiniums étant thermiquement plus stables, la décomposition des hydroxydes peut-être effectuée à partir des halogénures en opérant en présence d'un excès de soude ou de potasse. Dans ces conditions, si l'on n'opère pas à température trop élevée, on obtient des résultats comparables à ceux que fournissent des décompositions d'hydroxydes séparés des sels. Nous avons effectué deux décompositions de chlorure de diméthyl-1,1 éthyl-2 pipéridinium en présence de soude : les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.

T A B L E A U I V

DECOMPOSITION DU CHLORURE (EN PRESENCE DE SOUDE) ET DE L'HYDROXYDE
DE DIMETHYL-1,1 ETHYL-2 PIPERIDINIUM

Essais	Rdt %	Composition du pyrolysat (en moles %)							
1 ^x	91,3	<u>5 a</u>	46,5	<u>6 a</u>	30	<u>7 a</u>	21,5	<u>8 a</u>	2
2 ^{xxx}	81,2	<u>5 a</u>	50,7	<u>6 a</u>	23	<u>7 a</u>	24,6	<u>8 a</u>	1,6
3 ^{xxxx}	90,9	<u>5 a</u>	41,2	<u>6 a</u>	27,9	<u>7 a</u>	18,6	<u>8 a</u>	12,3

x Pyrolyse de l'hydroxyde préparé par action d'AgOH sur le chlorure.

xxx Pyrolyse de 0,075 mole de chlorure en présence de 0,25 mole de soude à 120-130°.

xxxx Pyrolyse de 0,247 mole de chlorure en présence d'une mole de soude entre 130 et 170°.

La température plus élevée dans l'essai n° 3 augmente notablement la quantité de la pipéridine 8 a qui est le produit principal de la décomposition du chlorure.

II - DECOMPOSITION D'HALOGENURES DE DIMETHYL-1,1 ALCOYL-2 PIPERIDINIUMS

Les halogénures de diméthyl-1,1 alcoyl-2 pipéridiniums sont beaucoup plus stables thermiquement, ils ne se décomposent qu'au-dessus de 200° (figure 4) :

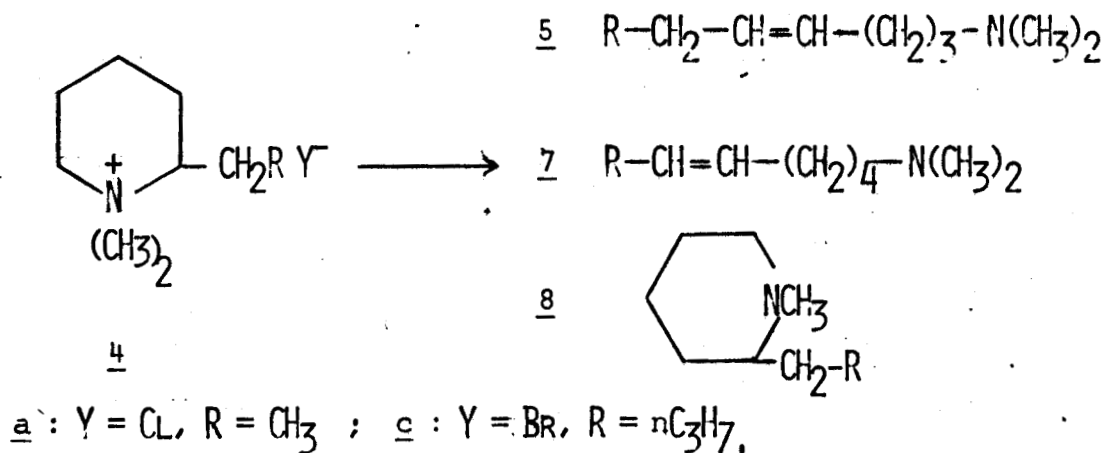


Fig. 4

Le rendement est un peu plus faible que dans le cas des hydroxydes, mais la décomposition est plus sélective, le produit principal étant la pipéridine 8. (Tableau V) :

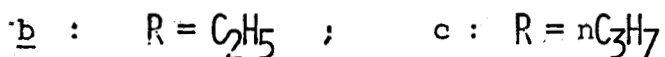
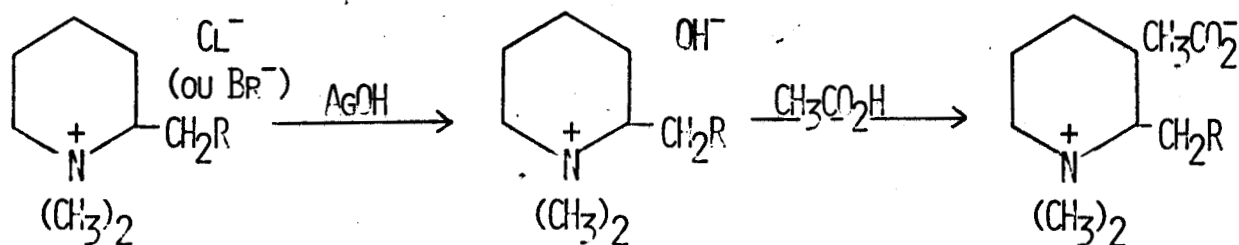
TABLEAU V

PYROLYSE D'HALOGENURES DE DIMETHYL-1,1 ALCOYL-2 PIPERIDINIUMS

Sels	Y	Rdt %	Composition du pyrolysat (en moles %)					
<u>4 a</u>	Cl	86,4	<u>5 a</u>	1,8	<u>7 a</u>	2	<u>8 a</u>	96,2
<u>4 c</u>	Br	76,4	<u>5 c</u> + <u>7 c</u>			3	<u>8 c</u>	97

III - DÉCOMPOSITION D'ACÉTATES DE DIMÉTHYL-1,1 ALCOYL-2 PIPÉRIDINIUMS

On passe des halogénures de diméthyl-1,1 alcoyl-2 pipéridiniums aux acétates par l'intermédiaire de la base quaternaire qui est salifiée par l'acide acétique :



La stabilité des acétates se situe entre celle des hydroxydes et celle des halogénures, leur thermolyse se produisant vers 170° (figure 5) :

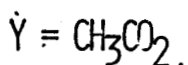
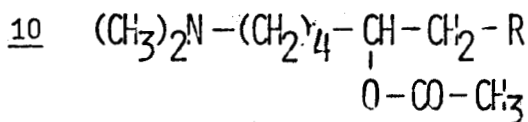
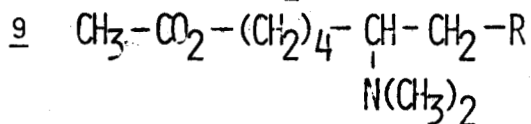
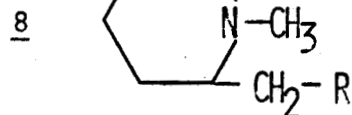
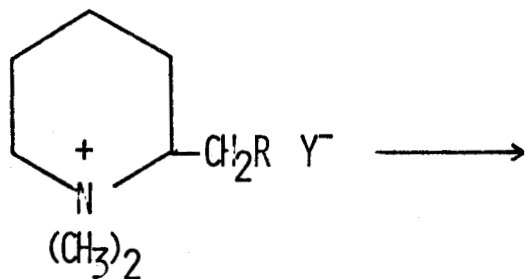
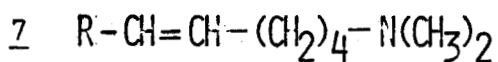
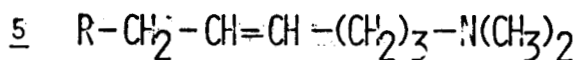


Fig. 5

La dégradation se produit avec un excellent rendement ; le tableau VI indique la composition du pyrolysate :

TABLEAU VI

PYROLYSE D'ACÉTATES DE DIMÉTHYL-1,1 ALCOYL-2 PIPÉRIDINIUMS

Sels	Rdt %	Composition du pyrolysat (en moles %)									
<u>4 b</u>	85,5	<u>5 b</u>	2,5	<u>7 b</u>	2,2	<u>8 b</u>	92,8	<u>9 b</u>	1,9	<u>10 b</u>	0,6
<u>4 c</u>	90,5	<u>5 c</u> + <u>7 c</u> = 3			<u>8 c</u>	93	<u>9 c</u>	3,2	<u>10 c</u>	0,8	



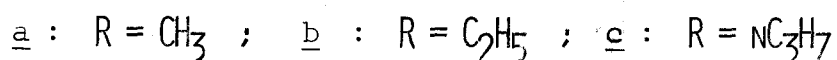
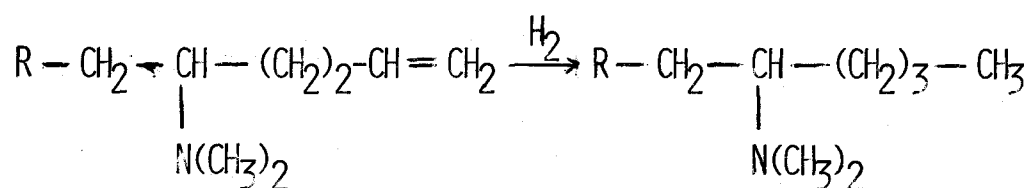
IV - ANALYSE DU PYROLYSAT ; IDENTIFICATION DES PRODUITS -

1° - PYROLYSE DES HYDROXYDES :

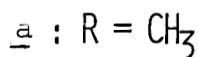
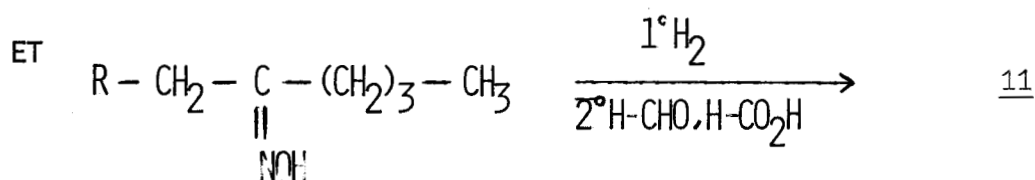
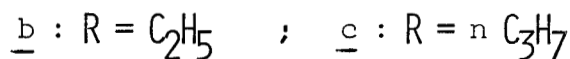
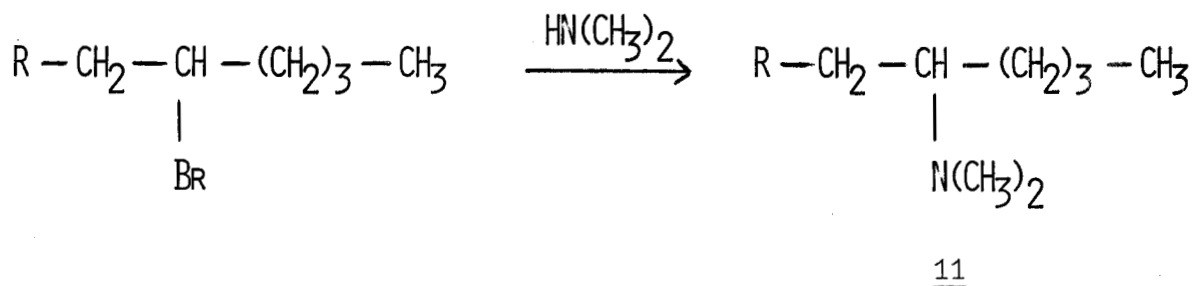
La complexité du pyrolysat a nécessité l'emploi de la distillation fractionnée et de chromatographie préparative en phase vapeur. Les corps obtenus au cours de cette étude étaient inconnus, à l'exception des pipéridines. Leur structure a été établie à partir des composés isolés à l'état pur qui ont été identifiés par leurs propriétés physiques et spectroscopiques ainsi que par comparaison avec des échantillons synthétisés par des méthodes classiques. La proportion d'azote, déterminée sur des fractions renfermant les pipéridines 8 est excédentaire par rapport à la proportion théorique d'azote des amines éthyléniques isomères 5, 6 et 7. L'indice d'hydrogène, permet de déterminer le degré d'insaturation des composés et de déceler la présence des pipéridines saturées 8.

α) Les pipéridines 8 ont été identifiées en CPV par leurs temps de rétention, comparés à ceux d'échantillons de structures certaines et par le point de fusion de dérivés cristallisés (picrate en général), également soumis à l'épreuve du mélange.

β) Les diméthylamino-5 alcènes-1 6 sont hydrogénés en diméthylamino-5 alcanes correspondants, 11 :

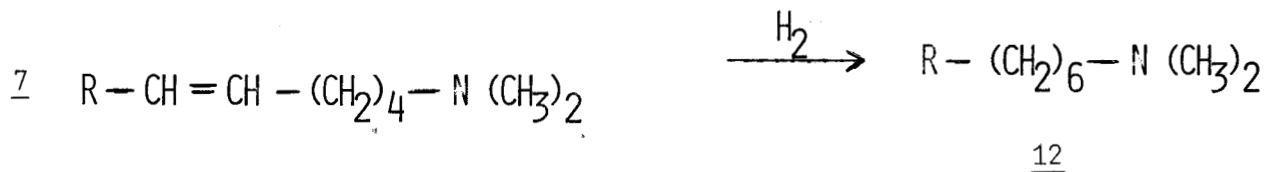
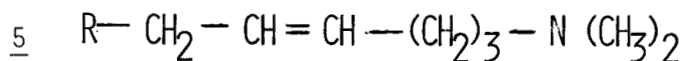


Les composés 11 sont comparés à des échantillons de synthèse, ce qui permet de confirmer la nature des chaînes carbonées ;

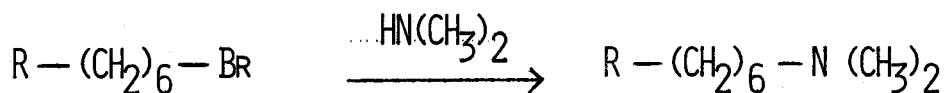


Les spectres IR de 6 présentent les fréquences caractéristiques d'une double liaison monosubstituée : 3100, 1820, 1640, 995 et 905 cm⁻¹. En R.M.N. on observe 3 protons vinyliques.

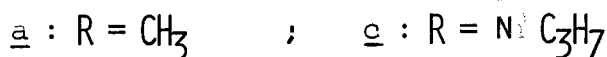
γ) Les diméthylamino-1 alcènes 5 et 7 sont hydrogénés en un même diméthylamino-1 alcane 12, ce qui ne laisse aucun doute sur la nature des chaînes carbonées :



Les diméthylamino-1 alcanes 12 sont synthétisés par réaction d'Hofmann à partir des bromures d'alcoyles correspondants et de diméthylamine :

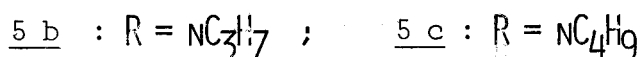
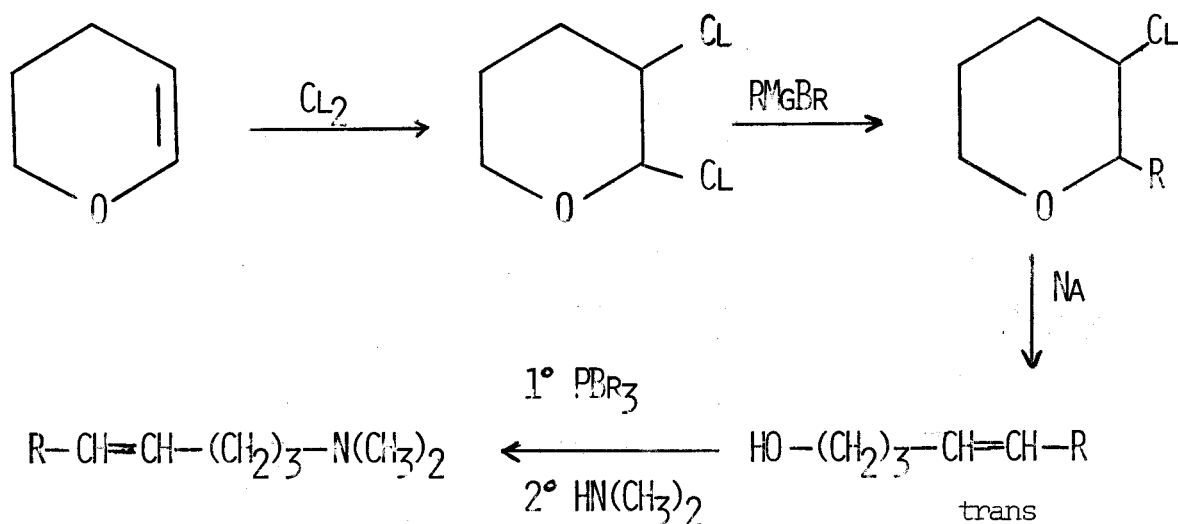


12



La position de la double liaison est plus délicate à déterminer. Les spectres IR de 5 présentent tous la fréquence caractéristique d'une double liaison disubstituée trans à 965 cm⁻¹ (on ne détecte pas d'absorption dans la région 700 cm⁻¹, zone des vibrations de déformation hors du plan des composés cis). La fréquence de valence C=C n'apparaît pas en I.R. ; par contre elle est décelable en spectroscopie Raman (un mélange de 5 b et 7 b donne une raie Raman à 1672 cm⁻¹). Les spectres I.R. de 7 présentent également la fréquence caractéristique d'une double liaison trans à 965 cm⁻¹, 7 a, qui est un mélange de 2 isomères (cis et trans), mal séparés en CPV, possède l'absorption à 697 cm⁻¹, caractéristique de la double liaison cis. Les fréquences de valence C=C des composés 7 n'apparaissent pas en I.R., excepté pour 7 a, forme cis qui absorbe à 1660 cm⁻¹. En R.M.N., on trouve deux protons vinyliques pour les composés 5 et 7.

Pour éviter toute ambiguïté sur la position des doubles liaisons, nous avons synthétisé les produits 5 et 7 forme trans par la série de transformations suivantes, inspirées des travaux de Riobé (47) (figure 6) :



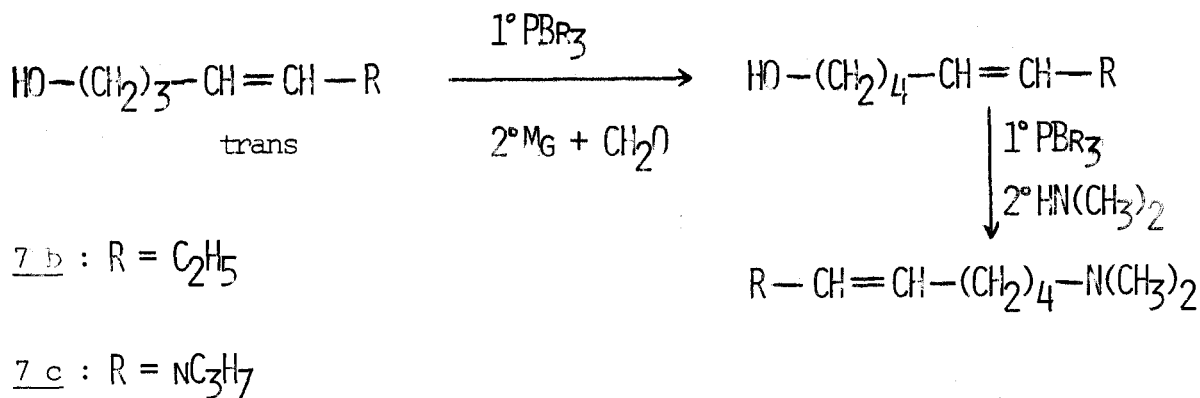


Fig. 6

Les diméthylamino-1 nonène-4 5 c et diméthylamino-1 nonène-3 7 c n'ont pu être différenciés par CPV sur différentes phases fixes. Les produits de synthèse ont le même spectre I.R., le même spectre R.M.N. et leurs propriétés sont semblables, seul le point de fusion de leur iodométhyrate est légèrement différent ainsi que celui de l'échantillon provenant de la pyrolyse de 4 c. La présence du mélange d'amines éthyléniques 5 c et 7 c, dans les produits de pyrolyse de l'hydroxyde du diméthyl-1,1 butyl-2 pipéridinium 4 c, a été décelée par ozonolyse suivie d'une hydrolyse réductrice qui permet de détecter par CPV du butanal et du pentanal. En spectrographie de masse, on trouve les pics relatifs aux fragments $(\text{CH}_3)_2 \text{N} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2^+$ et $(\text{CH}_3)_2 \text{N} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2^+$ dont l'importance a été calculée par comparaison avec le spectre d'un mélange de composition connue.

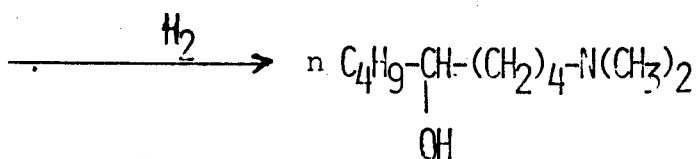
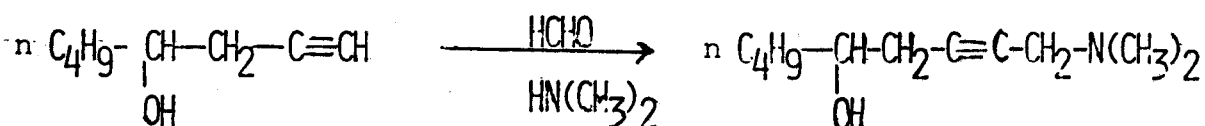
Afin de caractériser complètement les stéréoisomères 7 a dont le mélange est mal séparé en CPV, nous les avons préparés sélectivement par hydrogénation du diméthylamino-1 heptyne-5 connu (48). L'hydrogénation, au moyen du palladium de Lindlar, conduit au dérivé cis, le dérivé trans étant obtenu par réduction par le mélange Na/NH₃.

2° - PYROLYSE DES HALOGENURES :

Les pipéridines s'obtiennent à l'état pur, par distillation fractionnée. Elles sont toutes décrites dans la littérature, donc facilement caractérisables. Les amines éthyléniques 5 et 7 ont même temps de rétention (seules et en mélanges) que des échantillons purs recueillis à partir du pyrolysat des hydroxydes d'ammoniums quaternaires correspondants. Les amines 6 sont absentes, elles seraient facilement décelées par CPV.

3° - PYROLYSE DES ACETATES :

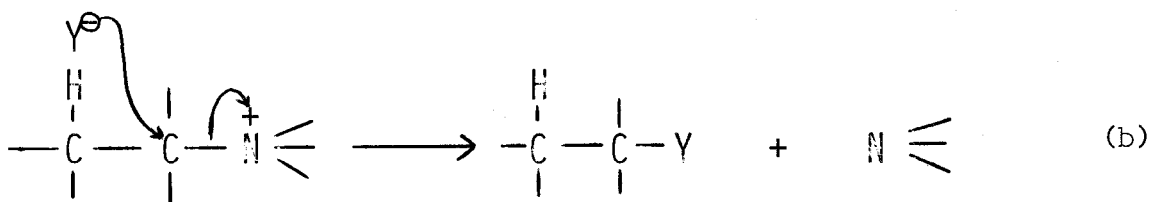
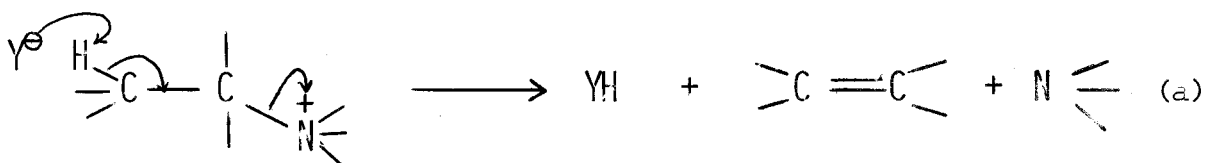
Le traitement du pyrolysat d'un acétate de diméthyl-1,1 alcoyl-2 pipéridinium nécessite la mise en liberté des bases qui se trouvent en partie salifiées sous formes d'acétates ; au cours de cette réaction les esters acétiques 9 et 10 sont partiellement saponifiés, c'est pourquoi ils ont été dosés et identifiés à l'état d'aminoalcools 3 et 13. Les produits légers (pipéridines et amines éthyléniques 5 et 7) sont caractérisés en CPV. Le mélange d'aminoalcools (diméthyl-amino-5 alcanols-1 et diméthylamino-1 alcanols-5), après estérification par le chlorure de thionyle, est cyclisé en un même chlorure de pipéridinium, soient respectivement 4 b et 4 c, ce qui prouve que les fonctions amine et alcool sont en 1,5 et en 5,1. Pour l'identification complète, on sépare le mélange en chromatographie préparative. 3 b et 3 c sont identifiés par leurs constantes en accord avec (7). Les propriétés physiques et spectroscopiques confirment la structure de 13 b. 13 c a été synthétisé à partir de l'octyne-1 ol-4 connu (49,50) :



13 c

V - INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS - SCHÉMA RÉACTIONNEL -

La dégradation thermique des sels et hydroxydes d'ammoniums quaternaires engendre deux réactions compétitives : l'élimination presque toujours du type E₂, conduisant à la formation d'oléfine (réaction a) et la substitution S_N2 qui la concurrence généralement (réaction b) :

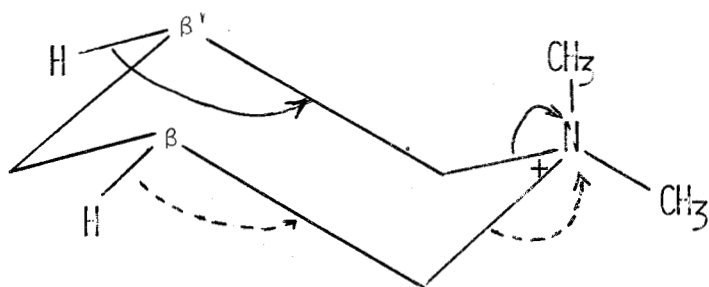


En règle générale, la décomposition des hydroxydes se fait principalement selon (a), tandis que les halogénures donnent surtout des produits de substitution par le schéma réactionnel (b). D'après Hanhart et Ingold (51), les acétates d'ammoniums quaternaires auraient un comportement intermédiaire.

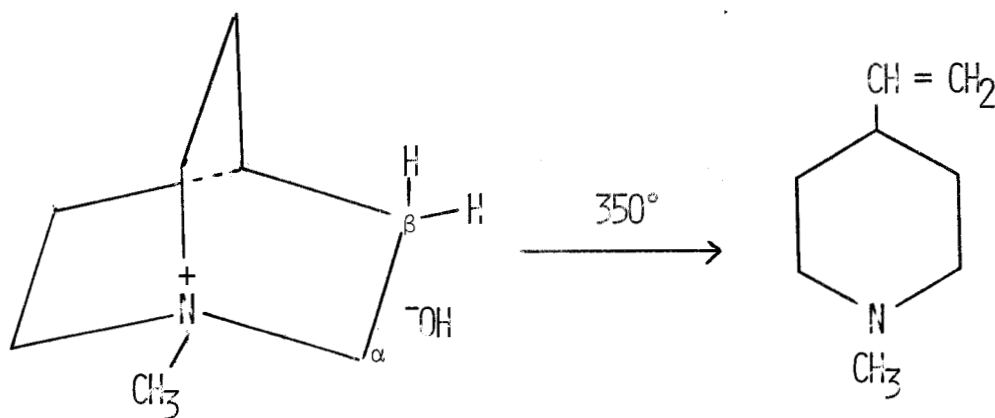
Lorsque les ammoniums quaternaires, siège de la réaction, sont cycliques, aux facteurs habituels susceptibles d'influencer les vitesses relatives des réactions (a) et (b) (anion, solvant, température etc...), s'ajoute la forme géométrique de l'hétérocycle. Il a été montré notamment que l'ouverture d'un ammonium quaternaire à trois, quatre et même cinq chaîons, s'effectue de préférence par une réaction de substitution à celle d'élimination (39,40). Par contre, dans le cas d'un hétérocycle à six chaîons de conformation "chaise", la réaction d'élimination est dominante voire exclusive (39). On observe également l'ouverture par élimination d'un ammonium quaternaire dont l'azote fait partie d'un cycle à sept chaîons, ouverture d'ailleurs plus facile que celle d'un cycle à six chaîons (52).

La facilité de clivage de l'hétérocycle à six chaîons par une réaction d'élimination dépend essentiellement de la forme géométrique de celui-ci. Dans la conformation "chaise", la liaison entre le carbone β et l'hydrogène équatorial est rigoureusement antiparallèle à la liaison C_α-N, ce qui est particulièrement favorable à l'ouverture du cycle par une trans élimination, alors que l'attaque du carbone α, du côté opposé à l'azote, est empêchée par ce même hydrogène, ce

qui rend difficile l'ouverture du cycle par une réaction de substitution (39) :



Par contre l'iodométhylate de la quinuclidine, dont l'azote fait partie d'un système hexagonal en forme "bateau", soumis à l'action de l' α -cyclohexyl benzylate de sodium, réactif nucléophile fortement basique et propice aux réactions par élimination, ne donne lieu qu'à l'ouverture du cycle par réaction de substitution (53). Lukes et Coll (54) avaient déjà remarqué que l'hydroxyde de méthyl-1 quinuclidinium ne se décomposait qu'à température particulièrement élevée (350°) pour donner, par une réaction d'élimination, un peu de méthyl-1 vinyl-4 pipéridine :



La formation des différents produits de décomposition des sels et hydroxydes de diméthyl-1,1 alcoyl-2 pipéridiniums de conformation "chaise", où le radical alcoyle occupe une position équatoriale, peut être expliquée facilement à partir des considérations précédentes (figure 7) :

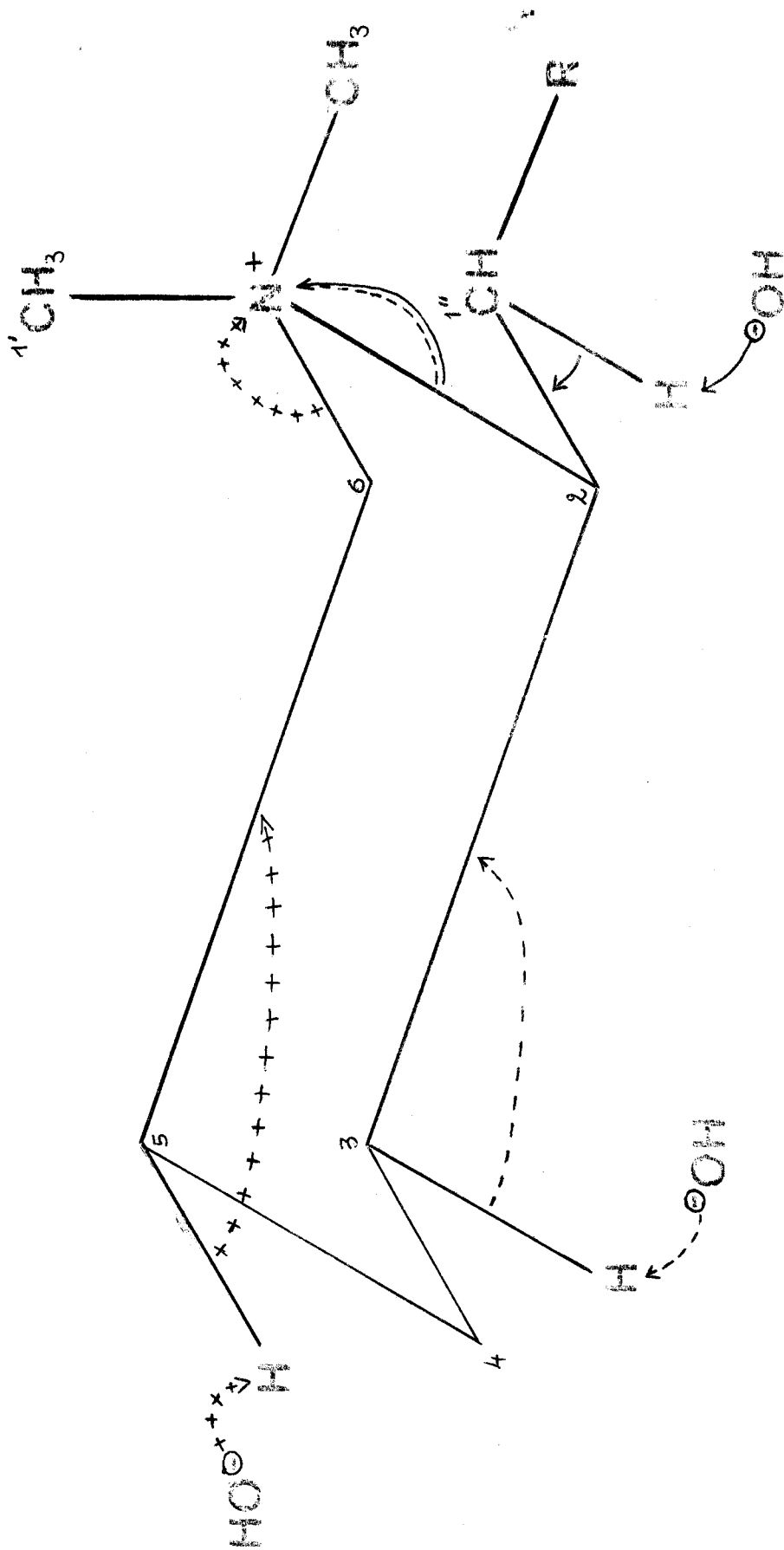


Fig. 7



Les hydroxydes de diméthyl-1,1 alcoyl-2 pipéridiniums, réactifs très basiques, donnent presque exclusivement des produits d'élimination. Celle-ci consiste en une attaque nucléophile par l'ion OH^- de l'un des hydrogènes équatoriaux en 3 ou 5 pour conduire par une trans élimination aux amines éthyléniques 5 et 6.

La rupture du cycle s'effectue bien de préférence du côté du carbone en α le plus substitué, au moins tant que la chaîne latérale n'a pas plus de quatre atomes de carbone, (45) sont arrivés à des conclusions différentes. Il faut donc admettre que la chaîne $\text{CH}_2 - \text{R}$ ne masque pas l'hydrogène équatorial en 3 et que la liaison $\text{C}^2 \rightarrow \text{N}^+$ est plus polarisée que la liaison $\text{C}^6 \rightarrow \text{N}^+$, ce qui traduit l'effet donneur du substituant du carbone 2. L'amine éthylénique 7 est formée par élimination d'un des hydrogènes du carbone 1". On ne décèle pas d'ouverture du cycle par réaction de substitution, la pipéridine 8 étant obtenue par une réaction de substitution nucléophile du carbone 1' d'un radical méthyle. La représentation de Newman permet d'expliquer la stéréochimie des amines éthyléniques (figure 8). Le substituant alcoyle en position axiale (figure 8c) est peu probable, l'élimination d'un hydrogène en 3 par une réaction de trans élimination conduirait à 5 forme cis, qui n'a jamais été mis en évidence. L'absence de dérivé 7 forme cis pour $\text{R} > \text{CH}_3$ est certainement due à la gêne stérique créée par ce radical lorsqu'il devient encombrant (figure 8 e).

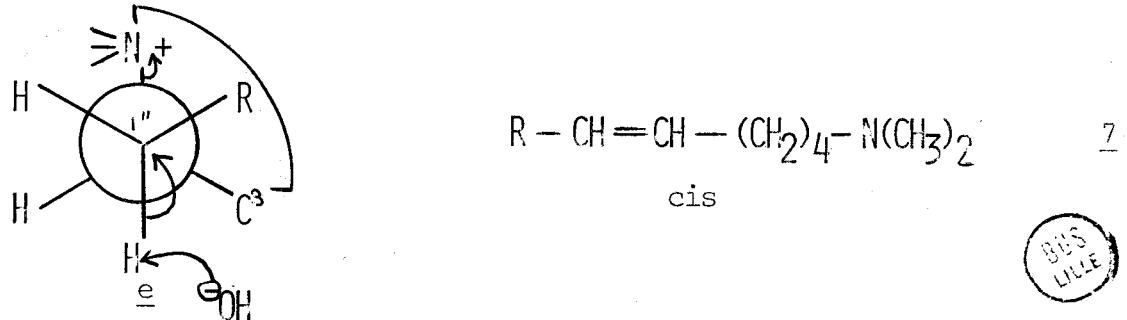
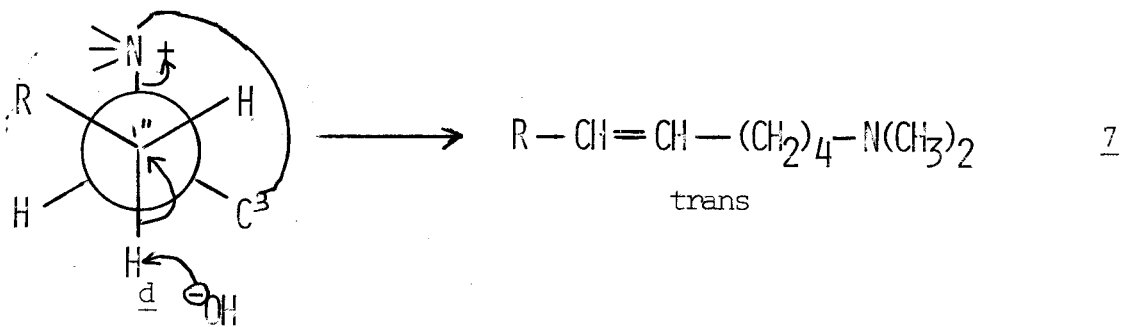
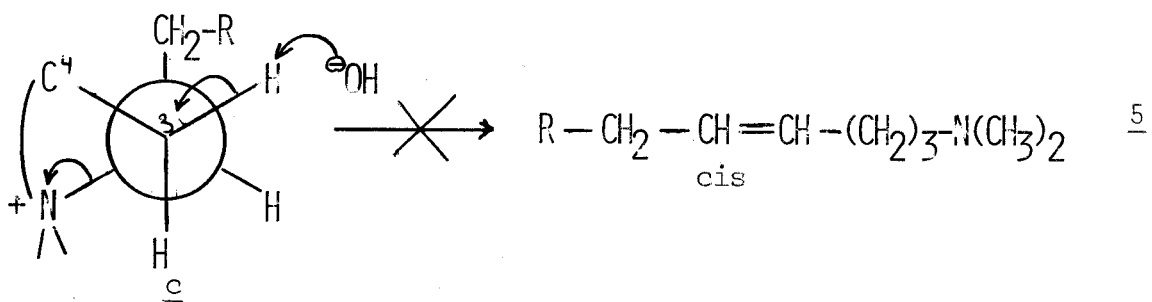
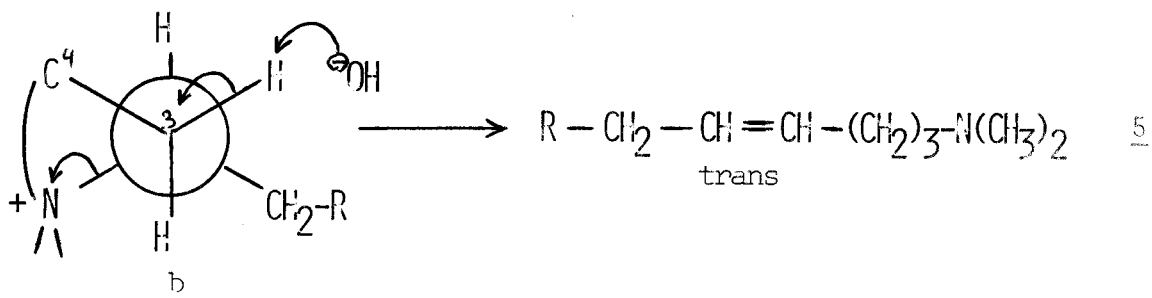
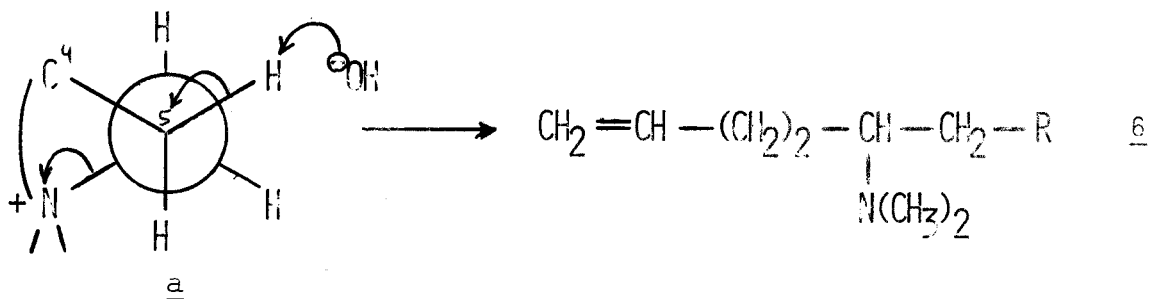
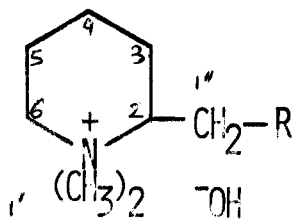


Fig. 8

L'ion halogène étant peu nucléophile, les halogénures de diméthyl-1,1 alcoyl-2 pipéridiniums donnent plus de 95 % de réaction par substitution (pipéridines 8), Les quelques % d'amines éthyléniques 5 et 7 étant formées par attaque des hydrogènes en 3 et 1'' et rupture de la liaison $C^2 \rightarrow N^+$ plus fragile que la liaison $C^6 \rightarrow N^+$. On ne trouve pas de produits de substitution par attaque des carbones 2 et 6, il s'agit de diméthylamines ϵ -halogénées qui, à la température de la réaction (au-dessus de 200°) se cyclisent spontanément par réaction de Gabriel pour redonner les chlorures de pipéridiniums de départ.

Les acétates de diméthyl-1,1 alcoyl-2 pipéridiniums se conduisent sensiblement comme les halogénures. Ils diffèrent des halogénures par la formation des esters acétiques d'aminoalcools 9 et 10 qui proviennent d'une substitution nucléophile des carbones 2 et 6 par l'anion acétique. La substitution S_{N2} étant sensible à l'encombrement stérique, l'attaque sur le carbone 6 est plus facile.

VI - CONCLUSION

Les hydroxydes de diméthyl-1,1 alcoyl-2 pipéridiniums se décomposent surtout par réaction d'élimination, l'hydrogène équatorial en 3 étant le plus facilement attaqué. L'attaque exclusive d'un hydrogène en 1'' (41,45), pour les hydroxydes de diméthyl-1,1 méthyl-2 pipéridiniums, serait due à la mobilité particulière des hydrogènes du radical méthyle en α . Les halogénures et acétates donnent surtout un produit de substitution par attaque d'un carbone 1' d'un radical méthyle fixé à l'azote. La différence de composition du pyrolysate, signalée par (45) pour la décomposition de l'hydroxyde de diméthyl-1,1 propyl-2 pipéridinium, est peut-être due à la température de pyrolyse : ils opèrent à 180-200°, alors que pour ces réactions faciles nous travaillons à 100-130° en distillant les produits dès qu'ils sont formés.

Il faut également mettre en cause leur méthode de détermination des différents composés. Ils procèdent à une ozonolyse du mélange d'amines éthyléniques suivie d'une décomposition oxydante des ozonides ; les acides carboxyliques sont estérifiés par le diazométhane, puis les esters sont dosés par CPV. L'ozonolyse des amines tertiaires éthyléniques est loin d'être quantitative, ce qui conduit probablement à des conclusions erronées.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les chromatogrammes analytiques en phase vapeur ont été effectués à l'aide d'un appareil Perkin Elmer type F 20. Nous avons utilisé le plus couramment une colonne de longueur : 2 mètres, diamètre 1/8 de pouce, remplie de chromosorb P 60-80 mesh à 15% de Carbowax 20 M et 5% de potasse, plus rarement une colonne de mêmes caractéristiques garnie de 15% de tri-(ω -hydroxyamyl) amine (55) et de 5% de potasse. L'utilisation d'une colonne capillaire de 100 m, imprégnée de polypropylène-glycol, n'améliore pas la séparation. L'analyse quantitative a été déduite de la comparaison des chromatogrammes des produits bruts de pyrolyse d'une part, et d'autre part de mélanges préparés à partir des constituants de structure certaine.

Les séparations par chromatographie préparative ont été faites sur un appareil Autoprep A 705 Aerograph ; nous avons surtout utilisé des colonnes en aluminium de longueur 6 mètres et de diamètre 3/8 de pouce garnies des phases stationnaires ci-dessus.

La pureté des produits de synthèse a été également vérifiée par CPV, les dérivés halogénés étant contrôlés sur une colonne analytique remplie de chromosorb P 60-80 mesh à 15% de Carbowax 20 M et 2% de Versamid 900.

Les analyses élémentaires (C et H) ont été faites par le laboratoire de microanalyse du C.N.R.S., les dosages d'azote basique par protométrie, suivie par potentiométrie à l'aide d'une solution d'acide perchlorique dans l'acide acétique.

Les spectres I.R. et R.M.N. ont été faits dans les conditions déjà décrites.

Les points de fusion des produits stables ont été pris en tube capillaire à l'aide de l'appareil Metler FP 1, les points de fusion instantanée ont été déterminés au bloc de Maquenne.

I - PYROLYSE DES HYDROXYDES DE DIMÉTHYL-1,1 ALCOYL-2 PIPÉRIDINIUMS -

Les halogénures de diméthyl-1,1 alcoyl-2 pipéridiniums, en solution aqueuse, sont transformés en bases ammoniums quaternaires par AgOH, préparé selon la méthode classique à partir de 150 à 200% de la théorie d'AgNO₃. La littérature (56, 57) préconise des quantités de 200% et même davantage. On agite le mélange jusqu'à transformation complète (absence d'ions X⁻ dans la solution contrôlée par AgNO₃/HNO₃). On filtre alors l'halogénure d'argent, concentre la solution sous vide partiel vers 80° et décompose par chauffage entre 100 et 130°, en ajustant la pression de façon à distiller les produits au fur et à mesure de leur formation.

On extrait à l'éther les amines formées, sèche sur carbonate de potassium et distille le mélange brut à travers une petite colonne Crismer. On conserve un échantillon de produit brut en vue de l'analyse quantitative.

La décomposition du chlorure de diméthyl-1,1 éthyl-2 pipéridinium en présence de soude se fait dans les mêmes conditions.

Les produits bruts de pyrolyse ont été rectifiés à plusieurs reprises par distillation fractionnée à l'aide de colonnes à garnissage dont l'efficacité variait entre 33 et 55 plateaux théoriques. Il n'a pas été possible ainsi d'isoler les corps purs, les points d'ébullition des constituants s'étalant sur une douzaine de degrés en général.

Les constituants sont isolés à l'état pur par chromatographie préparative. Sur une colonne garnie de Carbowax 20 M/potasse, les produits sont élués dans l'ordre suivant : amines éthyléniques 6, pipéridines 8, puis plus ou moins bien séparées, les amines éthyléniques 5 et 7.

Les rendements et les compositions des différents pyrolysats ont été indiqués dans la partie théorique.

A) DECOMPOSITION DE L'HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 ETHYL-2 PIPERIDINIUM, 4 a :

Composition du pyrolysat p. 28.

a) Diméthylamino-3 heptène-6, $C_9H_{19}N$, 6a :

$Eb_{135} = 101^\circ$; $n_D^{23} = 1,4322$, $d_4^{23} = 0,7816$

R.M.: calc. : 47,23 ; tr. : 46,90

Analyse : C % calc. : 76,52 ; tr. : 76,48

H % calc. : 13,56 ; tr. : 13,67

N % calc. : 9,92 ; tr. : 9,92

Indice d'hydrogène : calc. : 158,7 ; tr. : 161,8 (Pd/C 10 %, cyclohexane)

I.R. : Dans tous les composés diméthylaminés on trouve les fréquences 2825 (F) et 2780 (F) que (58) attribuent aux vibrations d'élongation $-N(CH_3)_2$. 3090 (f), 1820 (tf), 1640 (F), 992 (TF), 906 cm^{-1} (TF).

R.M.N. (CCl_4) : 0,87 ppm, triplet d'intensité 3 : CH_3 en 1

1,4 à 1,7 ppm, massif d'intensité 4 : CH_2 en 2 et 4

1,83 à 2,35 ppm, massif (avec singulet à 2,20 ppm) d'intensité 9 : $-N(CH_3)_2$, CH_2 allylique et CH en 3

4,75 à 5,17 ppm, multiplet d'intensité 2 : $CH_2=$

5,47 à 6,18 ppm, multiplet d'intensité 1 : $-CH =$

Iodométhylate, $C_{10}H_{22}IN$: Obtenu dans l'éther avec un rendement de 80 %, par action d'un excès de 50 % de CH_3I pendant 48 heures à température ambiante.

$F_{inst.} = 174,5-175^\circ$

Analyse : I % calc. : 44,81 ; tr. : 44,39 (gravimétrie)

Synthèse du diméthylamino-3 heptane, 11 a :

Oxime de l'heptanone -3, $C_7H_{15}NO$: On traite 28,5 g de cétone (0,25 mole) par 120 % de la théorie de chlorhydrate d'hydroxylamine en solution aqueuse. L'acide libéré est salifié par une solution de soude 3N. L'oxime est extraite à l'éther et séchée sur Na_2SO_4 .

On récupère 31,15 g d'oxime (Rdt = 96,4 %).

$Eb_{14,5} = 97^\circ$; $n_D^{25} = 1,4480$ Litt. (59) : $Eb_1 = 56^\circ$; $n_D^{25} = 1,4522$

Litt. (60) : $Eb_{10} = 85-90^\circ$; $n_D^{19,5} = 1,4493$

Amino-3 heptane, $C_7H_{17}N$: Par hydrogénation à l'autoclave sous pression, à 50° pendant 2 heures et une nuit à température ambiante, de 19,38 g (0,15 mole) d'oxime avec 5 % en poids de potasse, dans 50 cm^3 d'alcool absolu en présence de 4 g de NiR.

On récupère 14,85 g d' amino-3 heptane (Rdt = 86 %).

$Eb_{180} = 96^\circ$; $n_D^{19} = 1,4220$ Litt. (61) : $Eb = 139-140^\circ$

Litt. (62) : $Eb = 140-142^\circ$; $n_D^{25} = 1,4160$

Litt. (63) : $Eb = 140-142^\circ$; $n_D^{19} = 1,4224$

Diméthylamino-3 heptane, $C_9H_{21}N$, 11 a : La N-diméthylation a été effectuée par la méthode de Hess-Clarke (64). Le diméthylamino-3 heptane est obtenu avec un rendement de 94 % en traitant par un excès de formoline, le formiate du dérivé non méthylé à l'azote. Le dégagement de gaz carbonique est très net à 80° . On termine par un chauffage à 100° jusqu'à cessation de dégagement gazeux.

Le produit récupéré est identique en CPV au produit 6 a hydrogéné.

$Eb_{80} = 89^\circ$; $n_D^{20} = 1,4223$ Litt. (61) : $Eb_{16} = 65-66^\circ$

Litt. (65) : $Eb = 159-160^\circ$; $n_D^{20} = 1,4225$

Analyse : N % calc. : 9,78 ; tr. : 9,71.

Iodométhylate, $C_{10}H_{24}IN$: Obtenu de l'acétate d'éthyle avec un excès de 100 % d'iodure de méthyle (Rdt = 93,7 %).

$F_{inst.} = 197-197,5^\circ$ Litt. (65) : $F = 182-184^\circ$

(61) : $F = 193^\circ$

Analyse : I % calc. : 44,50 ; tr. : 44,05 (gravimétrie).

b) Méthyl-1 éthyl-2 pipéridine, C₈H₁₇N 8 a :

Caractérisée en CPV avec un échantillon de structure certaine provenant de la pyrolyse du chlorure.

Picrate : F_{inst.} = 171,5-172,5° (de l'alcool éthylique) ; Litt.(7):
F = 171-172°

c) Diméthylamino-1 heptène-4 et diméthylamino-1 heptène-5, C₉H₁₉N, 5 a, 7c

Sur le mélange récupéré par CPV préparative.

Analyse : C % calc. : 76,52 ; tr. : 76,52
H % calc. : 13,56 ; tr. : 13,70
N % calc. : 9,92 ; tr. : 9,92

Indice d'hydrogène : calc. : 158,7 ; tr. : 160,4 (Pd/C 10 %, cyclohexane). Le mélange hydrogéné ne donne qu'un seul pic en CPV, identique au diméthylamino-1 heptane de synthèse.

Diméthylamino-1 heptène-4, forme trans, C₉H₁₉N, 5 a :

E_b₉₈₋₁₀₀ = 103° ; n_D²³ = 1,4323, d₄²³ = 0,7694

R.M. : calc. : 47,23 ; tr. : 47,64

I.R. : 963 cm⁻¹ (TF).

R.M.N. (CCl₄) : 0,96 ppm, triplet d'intensité 3 : CH₃ en 7

1,17 à 1,74 ppm, multiplet d'intensité 2 : CH₂ en 2

1,74 à 2,34 ppm, massif (avec singulet à 2,13 ppm) d'intensité 12 :
(CH₃)₂N, 2 CH₂ allyliques et CH₂ en 1

5,3 à 5,5 ppm, multiplet d'intensité 2 : -CH=CH-

Picrate, C₁₅H₂₂N₄O₇ : Obtenu de l'alcool éthylique avec un excès de 5 % d'acide picrique (Rdt = 91 %).

F = 101,4-101,6°

Analyse : N basique % calc. : 3,78 ; tr. : 3,79

Diméthylamino-1 heptène-5, mélange des formes trans et cis, C₉H₁₉N, 7 a

Mélange isolé par CPVP.

E_b₁₀₅₋₁₀₇ = 106° ; n_D²³ = 1,4337, d₄²³ = 0,7769

R.M. : calc. : 47,235 ; tr. : 47,32

I.R. : 1660 (tf), 963 (F), 700 cm^{-1} (F).

R.M.N. (CCl_4) : 1,22 à 1,77 ppm, massif d'intensité 7 : CH_3 allylique et CH_2 en 2 et 3 ; 1,77 à 2,37 ppm, massif (avec singulet à 2,13 ppm intensité 10 : $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et CH_2 allylique ; 5,28 à 5,53 ppm,) multiplet d'intensité 2 : $-\text{CH}=\text{CH}-$.

Synthèse sélective du diméthylamino-1 heptène-5 forme cis et trans 7 a

Chloro-4 butanol-1, $\text{C}_4\text{H}_9\text{ClO}$:

Synthétisé selon (66).

Bromo-1 chloro-4 butane, $\text{C}_4\text{H}_8\text{BrCl}$:

Par action de PBr_3 sur le chloro-4 butanol-1 selon (67).

Chloro-1 heptyne-5, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Cl}$:

Par action du propyne sodé sur le chloro-4 bromo-1 butane selon NEWMAN et WOTIZ (68).

Diméthylamino-1 heptyne-5 :

La réaction d'Hofmann est effectuée en tube scellé à partir de 9,8 g (0,075 mole) de chloro-1 heptyne-5 (dilué dans 10 cm^3 de benzène) et de 0,15 mole de diméthylamine en solution 6,76 N dans le benzène. On porte à 85° pendant 60 h. La masse est salifiée par une solution d'acide chlorhydrique et extraite à l'éther. On récupère 0,4 g de dérivé halogéné inaltéré (transformé 96 %). La solution saline aqueuse est saturée de potasse et extraite à l'éther ; elle fournit 8,8 g d'amine acétylénique. Rdt./ transformé : 88 %.

Diméthylamino-1 heptyne-5, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$:

$\text{Eb}_{65} = 105,5 - 106^\circ$; $n_D^{23} = 1,4463$, $d_4^{23} = 0,8098$.

Litt. (48) : $\text{Eb}_{18} = 75-76^\circ$; $n_D^{19} = 1,4420$.

R.M. : calc. : 45,70 ; tr. : 45, 88.

Analyse : C % calc. : 77,63 ; tr. : 77,52

H % calc. : 12,31 ; tr. : 12,25

N % calc. : 10,06 ; tr. : 10,07

Indice d'hydrogène : calc. : 322,0 ; tr. : 321,5 (Pd/C 10 %, hexane).

Indice de semihydrogénation : calc. : 161,0 ; tr. : 160,0 (Pd de Lindlar, pyridine, hexane).

I.R. : pas de fréquence de valence $-C\equiv C-$

R.M.N. (CCl_4) : 1,3 à 1,65 ppm, massif d'intensité 4 : CH_2 en 2 et 3
1,72 ppm, triplet ($J = 2,5$ cps) d'intensité 3 : CH_3 propargylique
1,85 à 2,45 ppm, massif (avec singulet à 2,14 ppm) d'intensité
10 : $-CH_2-N(CH_3)_2$ et CH_2 propargylique.

Picrate, $C_{15}H_{20}N_4O_7$: Obtenu de l'alcool éthylique en présence d'un excès de 5 % d'acide picrique, avec un rendement de 100 %.

F = 118,6-118,9°.

Analyse : N basique % calc. : 3,80 ; tr. : 3,80.

Iodométhylate : Précipite de l'éther.

F_{inst.} = 144°. Litt. (48) : F = 144°.

Diméthylamino-1 heptène-5 forme trans, 7 a :

Réduction chimique par le mélange Na/ NH_3 du diméthylamino-1 heptyne-5. Le mode opératoire est inspiré de ceux de (69,70). Dans un réacteur d'un litre muni d'un agitateur mécanique, d'une circulation d'azote sec, surmonté d'un réfrigérant de 1,5 m de long refroidi à l'aide d'un KT 80 par une circulation de méthanol à -50° , on introduit 225 cm^3 de NH_3 liquide. On ajoute en 5 mn, 3,65 g (0,15 atome) de sodium puis on additionne en 15 mn 6,96 g (0,05 mole) d'amine acétylénique, on laisse 2 h à -34° . Ensuite on hydrolyse avec 50 cm^3 d'ammoniaque, on évapore lentement l'ammoniac, extrait avec 150 cm^3 d'éther en 2 fois, sèche sur K_2CO_3 et récupère par distillation 6,925 g de produit (Rdt = 98 %). Le produit est pur en CPV, il est identique à l'un de ceux que fournit la pyrolyse de la base ammonium quaternaire.

Diméthylamino-1 heptène-5 forme trans, $C_9H_{19}N$:

E_b₈₈₋₉₀ = 101° ; $n_D^{23} = 1,4328$; $d_4^{23} = 0,7733$.

R.M. : calc. : 47,235 ; tr. : 47,45.

Analyse : C % calc. : 76,52 ; tr. : 76,44

H % calc. : 13,56 ; tr. : 13,72

N % calc. : 9,92 ; tr. : 9,905

Indice d'hydrogène : calc. : 158,7 ; tr. : 159,4.

I.R. : 963 cm^{-1} (TF)

R.M.N. (CCl_4) : 1,2 à 1,75 ppm, massif d'intensité 7 : CH_3 allylique et CH_2 en 2 et 3

1,75 à 2,6 ppm, massif (avec singulet à 2,12 ppm) d'intensité 10 :
 $-CH_2-N(CH_3)_2$ et CH_2 allylique

5,25 à 5,6 ppm, multiplet d'intensité 2 : $-CH=CH-$.

Picrate, $C_{15}H_{22}N_4O_7$: Obtenu de l'alcool éthylique , avec un excès de 5 % d'acide picrique (Rdt = 94 %).

F = 92,1 - 92,3°.

Analyse : N basique % calc. : 3,78 ; tr. : 3,79.

Diméthylamino-1 heptène-5 forme cis, 7 a :

Par hydrogénation de l'amine acétylénique au moyen du palladium de Lindlar dans les conditions habituelles. 6,96 g (0,05 mole) de diméthylamino-1 heptyne-5 dilué dans 40 cm³ d'hexane et 2 cm³ de pyridine sèche en présence de 0,7g de catalyseur. On récupère 6,5g de produit (Rdt = 92 %). Identique en CPV au produit obtenu par pyrolyse.

Diméthylamino-1 heptène-5 forme cis, C₉H₁₉N :

E_b₉₃ = 103° ; n_D²³ = 1,4351, d₄²³ = 0,7782.

R.M. : calc. : 47,235 ; tr. : 47,37.

Analyse : C % calc. : 76,52 ; tr. : 76,51

H % calc. : 13,56 ; tr. : 13,63

N % calc. : 9,92 ; tr. : 9,98

Indice d'hydrogène : Calc. : 158,7 ; tr. : 157,6.

I.R. : 1660 (f), 963 (tf) , 697 cm⁻¹ (F).

R.M.N. (CCl₄) : 1,15 à 1,7 ppm, massif [avec doublet à 1,58 ppm (J = 5 cps)]
d'intensité 7 : CH₃ allylique et CH₂ en 2 et 3

1,7 à 2,4 ppm, massif (avec singulet à 2,12 ppm), d'intensité
10 : -CH₂-(CH₃)₂ et CH₂ allylique

5,1 à 5,6 ppm, multiplet d'intensité 2 : -CH=CH-.

Picrate, $C_{15}H_{22}N_4O_7$: Obtenu de l'alcool isopropylique avec un rendement de 94,7 % en employant un excès de 5 % d'acide picrique.

F = 87,3-87,5°.

Analyse : N basique % calc. : 3,78 ; tr. : 3,80.

Synthèse du diméthylamino-1 heptane 12 a :

Il a été préparé par réaction d'Hofmann à partir de 17,91 g (0,1 mole) de bromure d'heptyle et 0,2 mole de diméthylamine en solution 5,36 N

dans le benzène. On laisse 48 h à température ambiante et traite dans les conditions habituelles. On récupère 0,6 g de bromure inaltéré (transformé : 96,65 %) et 13 g d'amine (Rdt/transformé = 94 %). En CPV le produit est identique au composé d'hydrogénation de 5 a et 7 a.

$Eb_{95} = 103^\circ$; Litt. (71) : $Eb_{766} = 170^\circ$; (72) : $Eb = 172^\circ$.

Iodométhylate : $F_{inst.} = 143,5-144,5^\circ$; Litt. (72) : $F = 145^\circ$.

B) DECOMPOSITION DE L'HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 PROPYL-2 PIPERIDINIUM, 4 b :

Composition du pyrolysate p. 28.

a) Diméthylamino-4 octène-7, $C_{10}H_{21}N$, 6 b :

$Eb_{40} = 86-87^\circ$; $n_D^{21} = 1,4357$, $d_4^{21} = 0,788$

R.M. : calc. : 51,85 ; tr. : 51,45

Analyse : N % calc. : 9,02 ; tr. : 8,98

Indice d'hydrogène : calc. : 144,4 ; tr. : 146,6 (Ni de Raney, EtOH). Le produit hydrogéné est identique au diméthylamino-4 octane de synthèse (chromatographie, picrate, chloroaurate).

I.R. : 3090 (f), 1820 (tf), 1642 (F), 993 (F) et 907 cm^{-1} (TF).

Picrate : $C_{16}H_{24}O_7N_4$: Rdt = 92 % (de l'alcool éthylique, avec un excès de 5 % d'acide picrique).

$F = 56-56,5^\circ$.

Analyse : Acide picrique % calc. : 59,60 ; tr. : 59,44 (par protométrie dans le diméthylformamide, à l'aide d'une solution de potasse méthanolique).

Synthèse du diméthylamino-4 octane, 11 b :

Octanol-4, $C_8H_{18}O$:

Obtenu selon (73) avec un rendement de 80 % par condensation du bromure de butylmagnésium et de l'aldéhyde butyrique.

Bromo-4 octane, $C_8H_{17}Br$:

L'octanol-4 est estérifié par PBr_3 avec un rendement de 90 % en bromo-4 octane bien connu (74).

Diméthylamino-4 octane :

On laisse réagir pendant 17 jours à 100° une solution de 0,2 mol de bromo-4 octane et 0,4 mole de diméthylamine dans 200 cm³ de benzène. On isole finalement le diméthylamino-4 octane avec un rendement de 90 % pour un coefficient de transformation du dérivé halogéné de 84 %.

Diméthylamino-4 octane, C₁₀H₂₃N :

Eb₄₀ = 89° ; n_D^{22,5} = 1,4252 ; d₄^{22,5} = 0,775

Litt. (75) : Eb₂₀ = 62-65° ; n_D²⁰ = 1,4305.

R.M.: calc. : 52,3 ; tr. : 51,92.

Analyse : N % calc. : 8,90 ; tr. : 8,85.

Chloroaurate, C₁₀H₂₄NAuCl₄ : Cristallise de l'eau avec un rendement de

76 %.

F = 74,5-75,5° (inchangé avec un échantillon provenant de l'hydrogénation du diméthylamino-4 octène-7.

Analyse : Au % calc. : 39,65 ; tr. : 39,59.

Picrate, C₁₆H₂₆N₄O₇ : Cristallise de l'alcool isopropylique avec un rendement de 94 % (excès de 5 % d'acide picrique).

F = 56,5-57° (inchangé en mélange avec un échantillon provenant de l'hydrogénation du diméthylamino-4 octène-7

Analyse : acide picrique % calc. : 59,29 ; tr. : 59,53 (par protométrie dans le diméthylformamide à l'aide d'une solution de potasse méthanolique).

b) Méthyl-1 propyl-2 pipéridine, C₉H₁₉N 8 b :

Caractérisée en CPV par comparaison avec un échantillon de structure certaine.

Picrate :

F_{inst.} = 109,5-110° (de l'alcool éthylique) (inchangé en mélange avec un échantillon de structure certaine). Litt. (7) : F = 110,5°.

c) Mélange de diméthylamino-1 octène-4 et de diméthylamino-1 octène-5, 5 b et 7 b.

Analyse , C₁₀H₂₁N : N % calc. : 9,02 ; tr. : 8,99.

I.R. : La fréquence de valence C=C bisubstituée n'apparaît pas. 965 cm^{-1} (TF).

RAMAN : 1672 cm^{-1} (f).

Le chromatogramme présente deux pics ; l'un est renforcé et non dédoublé par addition de diméthylamino-1 octène-4 de synthèse, l'autre évolue de la même façon par addition de diméthylamino-1 octène-5.

Hydrogénation : On hydrogène 4,8 g de mélange dans 30 cm^3 d'alcool absolu sur Ni de Raney et à pression atmosphérique. On récupère 4,3 g de diméthylamino-1 octane (Rdt. = 88,5 %).

Diméthylamino-1 octane, $C_{10}H_{23}N$:

$Eb_{10,5-11} = 75-75,5^\circ$; $n_D^{23} = 1,4230$. Litt. (71) : $Eb_{760} = 191^\circ$.

Analyse : N % calc. : 8,90 ; tr. : 8,83.

Picrate : (de l'alcool absolu)

F = 71° . Litt. (71) : F = 72° .

Synthèse du diméthylamino-1 octène-4 et du diméthylamino-1 octène-5, forme trans, 5 b et 7 b (schéma réactionnel, figure 6)

Diméthylamino-1 octène-4, 5 b :

Propyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne, $C_8H_{15}ClO$:

Obtenu par la méthode de RIOBE (47).

Octène-4 ol-1, $C_8H_{16}O$:

Par action du sodium sur le propyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne selon (47).

Bromo-1 octène-4, $C_8H_{15}Br$:

Obtenu avec un rendement de 62 % par action de PBr_3 . Il avait déjà été préparé par CROMBIE (76).

Diméthylamino-1 octène-4, 5 b :

Le bromo-1 octène-4 fournit 87 % de diméthylamino-1 octène-4 après 36 h de réaction à 20° avec 2 moles de diméthylamine en solution benzénique.

Diméthylamino-1 octène-4 forme trans, C₁₀H₂₁N :

Eb₄₀ = 97,5-98° ; n_D²² = 1,4354 ; d₄²² = 0,775.

R.M. : calc. : 51,85 ; tr. : 52,32.

Analyse : N % calc. : 9,02 ; tr. : 8,98.

I.R. : 965 cm⁻¹ (TF) vibration de déformation hors du plan -CH=CH- trans.

Picrate, C₁₆H₂₄N₄O₇ : De l'alcool à froid avec un excès de 5 % d'acide picrique (Rdt. = 75 %).

F = 66,5-67° (inchangé en mélange avec un échantillon provenant du produit de pyrolyse de l'hydroxyde de diméthyl-1,1 propyl-2 pipéridinium).

Analyse : acide picrique % calc. : 59,60 ; tr. : 60,08.

L'hydrogénation conduit avec un rendement de 95 % au diméthylamino-1 octane dont le picrate fond à 71-71,5°. Litt. (71) : F = 72°.

Diméthylamino-1 octène-5, 7 b :

Heptène-4 ol-1, C₇H₁₄O :

Préparé selon (47).

Bromo-1 heptène-4, C₇H₁₃Br :

Par estérification de l'alcool précédent selon GLACET et GAUMETON (4).

Octène-5 ol-1, C₈H₁₆O :

81,5 g de bromo-1 heptène-4 (0,46 mole) sont transformés en dérivé organomagnésien par action de 11,75 g de magnésium (excès 5 %) dans 2 moles d'éther. Lorsque le magnésien est terminé on y ajoute 0,46 mole de trioxyméthylène longuement séché dans le vide sulfurique. On abandonne une nuit, ajoute du benzène sec et distille de l'éther jusqu'à ce que la température d'ébullition atteigne 72° ; on porte à reflux en agitant pendant 8 h 30, décompose le complexe magnésien par un mélange de glace et d'HCl dilué et ajoute de l'éthanol à la solution étherée pour limiter la formation de formal aux dépens de l'alcool éthylénique. On obtient après distillation 39,2 g de produit (Rdt=66,5%)

Eb₁₃₋₁₄ = 91-93° ; n_D²¹ = 1,4462.

Litt. (77) : Eb₁₄ = 91,5° ; n_D²¹ = 1,4476.

Bromo-1 octène-5, C₈H₁₅Br :

A 32,8 g (excès 30 %) de PBr₃ refroidis on ajoute, en agitant et en contrôlant la température, 35,9 g (0,28 mole) d'octène-5 ol-1. Après

traitement on récupère 33,35 g de dérivé halogéné (Rdt = 62 %).

$Eb_{14} = 80-81^\circ$; $n_D^{21} = 1,4695$; $d_4^{21} = 1,1409$.

Litt. (78) : $Eb_{10} = 75^\circ$.

R.M. : calc. : 46,45 ; tr. : 46,70.

Diméthylamino-1 octène-5, 7 b.

Par réaction d'Hofmann à température ambiante (48 h) en employant 2 moles d'amine pour une mole de dérivé halogéné. Rdt = 90 %.

Diméthylamino-1 octène-5, forme trans, $C_{10}H_{21}N$:

$Eb_{40} = 95^\circ$; $n_D^{22} = 1,4362$; $d_4^{22} = 0,778$.

R.M. : calc. : 51,85 ; tr. : 52,20.

Analyse : N % calc. : 9,02 ; tr. : 8,97.

I.R. : 965 cm^{-1} (TF) vibration de déformation hors du plan -CH=CH- trans.

Picrate, $C_{16}H_{24}N_4O_7$: de l'alcool en présence d'un excès d'acide picrique de 5 %. Rdt = 82 %.

F = $63,5^\circ$.

Analyse : acide picrique % calc. : 59,60 ; tr. : 60,08.

C) DECOMPOSITION DE L'HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 BUTYL-2 PIPERIDINIUM, 4 c

Composition du pyrolysate p. 28.

a) Diméthylamino-5 nonène-1, $C_{11}H_{23}N$, 6c :

$Eb_{13} = 80,5^\circ$; $n_D^{19,4} = 1,4393$; $d_4^{19,4} = 0,792$.

R.M. : calc. : 56,47 ; tr. : 56,26

Analyse : N % calc. : 8,27 ; tr. : 8,275.

Indice d'hydrogène : calc. : 132,4 ; tr. : 131,1 (NiR./EtOH). Le produit hydrogéné a le même temps de rétention en CPV que le diméthylamino-5 nonane de synthèse.

I.R. : 3090 (f), 1823 (tf), 1643 (F), 992 (F), 908 cm^{-1} (TF).

R.M.N. (CCl_4) : 0,9 ppm, triplet mal résolu d'intensité 3 : CH_3 en 9
1,1 à 1,8 ppm, massif d'intensité 8 : CH_2 en 4,6,7 et 8
1,9 à 2,4 ppm, massif (avec singulet à 2,17 ppm) d'intensité 9 :
- $\text{CH-N}(\text{CH}_3)_2$ et CH_2 allylique
4,75 à 5,1 ppm, multiplet d'intensité 2 : $\text{CH}_2 =$
5,4 à 5,8 ppm, multiplet d'intensité 1 : $=\text{CH-}$.

Iodométhylate, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{IN}$: Obtenu à chaud dans le benzène en présence d'un excès de 15 % de CH_3I (36h en tube scellé à 60°).

$F_{\text{inst}} = 218-218,5^\circ$.

Analyse : I % calc. : 40,77 ; tr. : 40,45.

Synthèse du diméthylamino-5 nonane, 11c :

Nonanol-5, $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$:

Obtenu par action du magnésien du bromure de butyle sur le formiate d'éthyle selon COLEMAN et GRAIG (79).

Bromo-5 nonane, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Br}$:

Obtenu avec un rendement de 90 % par action de PBr_3 sur le nonanol-5.

$\text{Eb}_{22} = 96,5^\circ$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4522$ Litt. (80) : $\text{Eb}_{12} = 98-9^\circ$; $n_{\text{D}}^{14} = 1,4544$

(81) : $\text{Eb}_{15} = 83-5^\circ$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4532$.

Diméthylamino-5 nonane :

On fait réagir pendant 15 jours à $95-100^\circ$ une solution de 0,15 mole de diméthylamine dans 40 cm^3 de benzène avec 15,5 g (0,075 mole) de bromo-5 nonane. Après traitement on isole le diméthylamino-5 nonane avec un rendement de 86 % pour un coefficient de transformation de 45,3 %.

Diméthylamino-5 nonane, $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{N}$:

$\text{Eb}_{13} = 82,5^\circ$; $n_{\text{D}}^{17,5} = 1,4307$; $d_4^{17,5} = 0,790$.

Litt. (61) : $\text{Eb}_{15} = 84-85^\circ$; (82) : $\text{Eb}_{750} = 197^\circ$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4297$.

R.M. : calc. : 56,94 ; tr. : 56,10.

Analyse : N % calc. : 8,18 ; tr. : 8,16

CPV : même temps de rétention que le produit d'hydrogénation du diméthylamino-5 nonène-1.

Chloroplatinate :

F_{inst.} = 199-200° (inchangé en mélange avec un échantillon provenant du diméthylamino-5 nonène-1 hydrogéné). Litt. (82) : F = 200-2°.

b) Méthyl-1 butyl-2 pipéridine, C₁₀H₂₁N, 8c :

Caractérisée en CPV par comparaison avec un échantillon de structure certaine.

Picrate : (de l'alcool isopropylique).

F = 87,5-88° (inchangé en mélange) Litt. (83) : F = 87-88°.

c) Mélange de diméthylamino-1 nonène-4 et diméthylamino-1 nonène-5
C₇H₂₃N, 5c et 7c :

Le mélange n'a pu être dédoublé en CPV sur diverses phases fixes.

E_{b16} = 94° ; n_D²⁵ = 1,4373 ; d₄²⁵ = 0,778.

R.M. calc. : 56,47 ; tr. : 57,04.

Analyse : N % calc. : 8,27 ; tr. : 8,31.

Indice d'hydrogène : calc. : 132,4 ; tr. : 133,2 (NiR./EtOH). Le produit hydrogéné ne donne qu'un seul pic en CPV, pic non dédoublé par addition de diméthylamino-1 nonane de synthèse.

I.R. : 965 cm⁻¹ (TF), vibration de déformation hors du plan de -CH=CH- trans. Elle disparaît par hydrogénation.

R.M.N. (CCl₄) : 0,9 ppm, triplet d'intensité 3 : CH₃ en 9

1,1 à 1,7 ppm, massif d'intensité 6 : CH₂ en 2,3 et 8 ou en 2,7,8

1,7 à 2,35 ppm, massif (avec singulet à 2,13 ppm) d'intensité 12 : -CH₂-N(CH₃)₂ et 2 CH₂ allyliques

5,28 à 5,5 ppm, multiplet d'intensité 2 : -CH=CH-.

Spectre de masse : Pic moléculaire à 169 ; pic à 140 (M-29) : fragmentation du diméthylamino-1 nonène-5 en (CH₃)₂-N-(CH₂)₄-CH=CH-CH₂⁺ ; pic à 126 (M-43) : fragmentation du diméthylamino-1 nonène-4 en (CH₃)₂-N-(CH₂)₃-CH=CH-CH₂⁺. Par comparaison avec les spectres des produits purs de synthèse et d'un mélange

équimoléculaire on en déduit la composition approximative du mélange : 65 % de diméthylamino-1 nonène-4 et 35 % de diméthylamino-1 nonène-5.

Ozonolyse : On fait barbotter un courant d'ozone dans 3,75 g de mélange dilué dans 20 cm³ d'acétate d'éthyle sec et refroidi à -60°. On constate la formation d'un précipité déliquescent certainement dû à la formation d'oxydes d'amines tertiaires. Le précipité est dissous par 10 cm³ de méthanol, la solution est hydrogénée difficilement à froid et à pression atmosphérique sur Pd/C à 10 % avec un rendement inférieur à 50 %. Dans la fraction volatile on caractérise par CPV la présence de butanal et de pentanal.

Iodométhylate, C₁₂H₂₆IN : Obtenu de l'éther avec un excès de 10 % d'iodure de méthyle. Rdt = 94,5 %.

F_{inst.} = 111,5°.

Analyse : I % calc. : 40,77 ; tr. : 40,59.

Synthèse du diméthylamino-1 nonène-4 et du diméthylamino-1 nonène-5 forme trans, 5 c et 7 c .

(Schéma réactionnel, figure p 35-36)

Diméthylamino-1 nonène-4, 5 c :

Nonène-4 ol-1, C₉H₁₈O :

Il a été obtenu selon la méthode de RIOBE (47).

Bromo-1 nonène-4, C₉H₁₇Br :

On le prépare par action de PBr₃ sur l'alcool précédent (Rdt = 70,5 %
Eb₁₅ = 98° ; n_D²⁰ = 1,4683 en accord avec (47).

Diméthylamino-1 nonène-4, 5 c :

Obtenu par réaction d'Hofmann à température ambiante pendant 48 h, d'une solution de bromo-1 nonène-4 (0,1 mole) et de diméthylamine (0,2 mole) dans le benzène. Coefficient de transformation 82,7 %, Rdt / transformé = 93 %.

Diméthylamino-1 nonène-4 forme trans, C₁₁H₂₃N :

Eb₁₅ = 93° ; n_D¹⁹ = 1,4398 ; d₄¹⁹ = 0,785.

R.M. : calc. : 56,47 ; tr. : 56,82.

Analyse : N % calc. : 8,27 ; tr. : 8,20.

I.R. : 965 cm^{-1} (TF), vibration de déformation hors du plan de $-\text{CH}=\text{CH}-$ trans. Le spectre est superposable avec celui du mélange des 2 isomères.

R.M.N. (CCl_4) : identique à celui du mélange des deux isomères.

Spectre de masse : Pic moléculaire à 169 et pic (M-43) à 126 correspondant au fragment $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^+$.

Iodométhylate, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{IN}$: Obtenu par action d'un excès de 20 % d'iodure de méthyle dans l'éther. (Rdt = 97 %).

$F_{\text{inst.}} = 119,6-120,2^\circ$.

Analyse : I % calc. : 40,77 ; tr. : 40,54.

Diméthylamino-1 nonène-5, 7 c :

Bromo-1 octène-4, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Br}$:

Il a déjà été synthétisé pour la préparation du diméthylamino-1 octène-4.

Nonène-5 ol-1, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$:

Obtenu par condensation du trioxyméthylène sur l'organomagnésien du bromo-1 octène-4 selon le mode opératoire utilisé pour la préparation de l'octène-5 ol-1. Rdt brut = 73,5 %.

$\text{Eb}_{21} = 112,5-113^\circ$; $n_{\text{D}}^{21} = 1,4476$, $d_4^{21} = 0,843$. Litt. (76) : $\text{Eb}_{17,5} = 107^\circ$
 $n_{\text{D}}^{20} = 1,4475$.

R.M. : calc. : 44,82 ; tr. : 45,13.

Bromo-1 nonène-5, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{Br}$:

Obtenu avec un rendement de 72,5 % par action de PBr_3 sur le nonène-5 ol-1.

$\text{Eb}_{12} = 96,5-97^\circ$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4691$. Litt. (76) : $\text{Eb}_{90} = 143-146^\circ$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4690$.

Diméthylamino-1 nonène-5, 7 c :

Obtenu par réaction d'Hofmann entre le bromo-1 nonène-5 et la diméthylamine en solution dans le benzène, dans les conditions habituelles. Rdt = 90,5 % pour un coefficient de transformation de 89,7 %.

Diméthylamino-1 nonène-5 forme trans, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}$:

$\text{Eb}_{11-11,5} = 88,5^\circ$; $n_{\text{D}}^{21,5} = 1,4389$, $d_4^{21,5} = 0,784$.

R.M. : calc. : 56,47 ; tr. : 56,79.

Analyse : N % calc. : 8,27 ; tr. : 8,23.

I.R. : 965 cm^{-1} (TF), superposable avec celle du mélange des 2 isomères.

R.M.N. (CCl_4): identique à celui du mélange.

Spectre de masse : Pic moléculaire à 169 et pic (M-29) à 140 correspondant au fragment $(\text{CH}_3)_2\text{-N}-(\text{CH}_2)_4\text{-CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^+$.

Iodométhylate, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{IN}$: De l'éther avec un rendement de 98 %.

F_{inst.} = $116-116,4^\circ$. (un mélange 50/50 avec l'autre isomère de position fond à $105-107^\circ$ tandis que l'iodométhylate du mélange provenant de la pyrolyse fond à $111,5^\circ$.)

Analyse : I % calc. : 40,77 ; tr. : 40,62.

Synthèse du diméthylamino-1 nonane, 12 c :

Obtenu par réaction d'Hofmann du bromo-1 nonane et de la diméthylamine en solution dans le benzène. Rdt = 95,4 % pour un coefficient de transformation de 87,4 %.

Diméthylamino-1 nonane, $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{N}$:

Identique en CPV au produit d'hydrogénation de 5 c et 7 c.

$\text{Eb}_{14} = 93^\circ$; $n_{\text{D}}^{22} = 1,4272$; $d_4^{22} = 0,787$ Litt. (84) = $\text{Eb}_{745} = 209^\circ$.

R.M. : calc. : 56,94 ; tr. : 55,91.

Analyse : N % calc. : 8,175 ; tr. : 8,125.

Picrate, $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_7$: De l'alcool propylique avec un excès de 5 % d'acide picrique. Rdt = 85 %.

F = $71,5^\circ$.

Analyse : N basique % : calc. : 3,50 ; tr. : 3,50.

Iodométhylate : De l'acétate d'éthyle avec un excès de 15 % de CH_3I .

Rdt. = 97 %

F_{inst.} = 170° . Litt. (84) = F = 170° .

II - PYROLYSE DES HALOGÉNURES DE DIMÉTHYL-1,1 ALCOYL-2 PIPÉRIDINIUMS.

La pyrolyse est effectuée par chauffage entre 200 et 230° de l'halogénure d'ammonium quaternaire placé dans un ballon surmonté d'une petite colonne Crismer et muni d'un récepteur. La pression est maintenue entre 100 et 50 mm, les produits de décomposition sont ainsi distillés au fur et à mesure de leur formation.

Le pyrolysats est repris par un volume d'éther, séché sur K_2CO_3 et rectifié. Par distillation fractionnée on isole facilement la pipéridine. En queue de distillation on a un enrichissement en amines éthyléniques 5 et 7.

Le rendement et la composition des pyrolysats ont été indiqués dans la partie théorique (p. 30).

A) DECOMPOSITION DU CHLORURE DE DIMÉTHYL-1,1 ETHYL-2 PIPERIDINIUM, 4 a :

a) Méthyl-1 éthyl-2 pipéridine, $C_8H_{17}N$, 8 a :

$Eb_{150} = 110-111^\circ$; $n_D^{18} = 1,4500$, en accord avec (7).

Picrate : (de l'alcool éthylique)

$F_{inst.} = 171,5-172,5^\circ$. Litt. (7); $F_{inst.} = 171-172^\circ$.

b) Diméthylamino-1 heptène-4 et diméthylamino-1 heptène-5,
 $C_9H_{19}N$, 5 a et 7 a :

En CPV ils ont même temps de rétention que les composés de structure certaine.

B) DECOMPOSITION DU BROMURE DE DIMÉTHYL-1,1 BUTYL-2 PIPERIDINIUM, 4 c :

a) Méthyl-1 butyl-2 pipéridine, $C_{10}H_{21}N$, 8 c :

$Eb_{14,5-15} = 80^\circ$; $n_D^{25} = 1,4509$; $d_4^{25} = 0,8305$, en accord avec (22 et 83).

R.M. : calc. : 50,12 ; tr. : 50,33.

Analyse : N % calc. : 9,02 ; tr. : 9,02.

Picrate, $C_{16}H_{24}N_4O_7$: De l'alcool isopropylique avec un rendement de 93 %.

F = 87,5° Litt. (22 et 83) : F = 88°.

Analyse : N basique % calc. : 3,64 ; tr. : 3,64

b) Diméthylamino-1 nonène-4 et diméthylamino-1 nonène-5, $C_{11}H_{23}N$, 5c et 7

En CPV le pic correspondant ne se dédouble pas par addition de l'un ou l'autre des isomères de synthèse.

III - PYROLYSE DES ACÉTATES DE DIMÉTHYL-1,1 ALCOYL-2 PIPÉRIDINIUMS.

L'halogénure d'ammonium quaternaire est transformé en hydroxyde correspondant dans les conditions habituelles. Après filtration de l'halogénure d'argent, la base est acidifiée par un excès de 30 % d'acide acétique. La solution acide est concentrée sous vide partiel en maintenant constamment le milieu acide pour éviter l'hydrolyse du sel. Le résidu est facilement décomposé vers 160-180° sous environ 200 mm. Les produits de pyrolyse sont recueillis sur une solution de carbonate de sodium en excès de façon à relarguer les amines de leurs sels. Le pyrolysat est extrait à l'éther, séché sur K_2CO_3 et distillé à l'aide d'une petite colonne Crismer.

On sépare facilement par distillation la pipéridine et les amines éthyléniques d'une part et les esters acétiques d'aminoalcools d'autre part.

Les produits de tête de distillation ont été analysés comme dans le cas de la pyrolyse des halogénures, les produits de queue sont caractérisés après saponification sous forme d'aminoalcools 3 et 13.

Les rendements et la composition des mélanges sont indiqués dans la partie théorique (p. 32).

A) DECOMPOSITION DE L'ACÉTATE DE DIMÉTHYL-1,1 PROPYL-2 PIPÉRIDINIUM 4 b :

a) Méthyl-1 propyl-2 pipéridine, $C_9H_{19}N$, 8 b:

Propriétés (Eb, n_D , analyse, picrate) en bon accord avec (7).

b) Diméthylamino-1 octène-4 et diméthylamino-1 octène-5, $C_{10}H_{21}N$,
5 b et 7 b:

Caractérisés en CPV par comparaison avec des échantillons de synthèse.

c) Esters acétiques d'aminoalcools, 9 b et 10 b :

Le spectre I.R. du mélange possède la fréquence caractéristique de vibration de valence C=O des esters à 1735 cm^{-1} (TF).

Saponification : Le mélange d'esters acétiques d'aminoalcools est saponifié par la potasse en solution alcoolique pendant 3 h à 80° puis une nuit à 50° (Rdt = 85 à 90%).

I.R. : Disparition de la raie à 1735 cm^{-1} et apparition de la fréquence de valence -OH à 3300 cm^{-1} (TF).

Les aminoalcools sont bien séparés en CPV, le plus retenu ayant le même temps de rétention que le diméthylamino-5 octanol-1 (7). Ils sont séparés en CPV préparative et caractérisés.

Diméthylamino-5 octanol-1 $C_{10}H_{23}NO$, 3 b :

$Eb_{11,5-12} = 123,5^\circ$; $n_D^{23} = 1,4526$, en accord avec (7).

Analyse : N % calc. : 8,08 ; tr. : 8,13.

Chlorure de diméthyl-1,1 propyl-2 pipéridinium, $C_{10}H_{22}ClN$:

Par action de $SOCl_2$ sur l'aminoalcool et cyclisation de Gabriel

$F_{inst.} = 234-234,5^\circ$. Litt. (7) : $F_{inst.} = 234^\circ$.

Diméthylamino-1 octanol-5, $C_{10}H_{23}NO$, 13 b :

$Eb_{11,5-12} = 120-120,5^\circ$; $n_D^{19} = 1,4488$; $d_4^{19} = 0,866$. Litt. (85) : $Eb_{10} = 114-115^\circ$.

R.M. : Calc. : 53,845 ; tr. : 53,65.

Analyse : N % calc. : 8,08 ; tr. : 8,07.

I.R. : 3300 (TF), 1127 (F) cm^{-1} (C-O alcool secondaire), 845 cm^{-1} (TF) (n'est pas présente dans l'isomère 3 b).

Chlorure de diméthyl-1,1 propyl-2 pipéridinium, $C_{10}H_{22}ClN$:

Obtenu avec un rendement de 60 % par action d'HCl concentré sur

l'ainoalool, suivie de la cyclisation de Gabriel.

F_{inst.} = 234° (inchangé en mélange avec un échantillon de structure certaine).

B) DECOMPOSITION DE L'ACETATE DE DIMETHYL-1,1 BUTYL-2 PIPERIDINIUM, 4 c :

a) Méthyl-1 butyl-2 pipéridine, C₁₀H₂₁N, 8 c :

Propriétés en accord avec (22 et 83).

b) Mélange de diméthylamino-1 nonène-4 et diméthylamino-1 nonène-5
C₁₁H₂₃N, 5 c et 7 c :

Identifié en CPV.

c) Esters acétiques d'ainoalools, 9 c et 10 c :

Par saponification on observe en IR la disparition de la raie à 1735 cm⁻¹ des esters et l'apparition de la raie à 3300 des alools.

Chlorure de diméthyl-1,1 butyl-2 pipéridinium, C₁₁H₂₄ClN :

0,350 g de mélange d'ainoalool 3 c et 13 c sont estérifiés par le chlorure de thionyle et cyclisés selon Gabriel pour donner 0,28 g (Rdt = 73 %) d'ammonium quaternaire.

F_{inst.} = 226,5-227° (inchangé en mélange).

Les constituants d'un échantillon de ces ainoalools sont isolés en CPV.

Diméthylamino-5 nonanol-1, C₁₁H₂₅NO, 3 c :

CPV : identique à un échantillon de structure certaine.

Chlorure de diméthyl-1,1 butyl-2 pipéridinium, C₁₁H₂₄ClN :

Par action de SOCl₂ et cyclisation.

F_{inst.} = 226,5°.

Diméthylamino-1 nonanol-5, C₁₁H₂₅NO, 13 c :

CPV : même temps de rétention qu'un échantillon de synthèse.

I.R. : 3300 (TF), 1123 (F), 840 cm⁻¹ (F).

Synthèse du diméthylamino-1 nonanol-5, 13 c :

Octyne-1 ol-4 :

Obtenu par condensation du magnésien du bromure de propargyle et du pentanal. L'organomagnésien "propargylique" est préparé à partir de 57,1 g (0,48 mole) de bromure de propargyle, 12,84 g de magnésium (excès 10 %) et 400 cm³ d'éther sec (8 moles d'éther par mole de dérivé halogéné). La réaction est amorcée par une trace d'HgCl₂, la température est maintenue à 10-12° pendant la formation de l'organométallique. On laisse la réaction se terminer en agitant pendant 1/2 h après l'addition du bromure. On additionne ensuite 25,85 g (0,3 mole) de pentanal dilué dans un volume d'éther en maintenant la température vers 12°. L'hydrolyse est effectuée par 250 g de glace, 2 moles de chlorure d'ammonium et 2 moles de NH₃ en solution aqueuse par mole de dérivé halogéné employé. L'alcool est extrait à l'éther (2 extractions avec 2 x 125 cm³), puis séché sur K₂CO₃. Par distillation on récupère 33,25 g de produit (Rdt = 87,8 %). Litt. (49) : Rdt = 43 %

Litt. (50) : Rdt = 40 % .

Octyne-1 ol-4, C₈H₁₄O :

Eb_{10,5} = 72,5-73° ; n_D²¹ = 1,4460 ; d₄²¹ = 0,873. Litt. (49) : Eb₁₀ = 77-85°
n_D²⁰ = 1,4462-1,4485

Litt. (50) : Eb₂₀ = 89-91°
n_D²⁴ = 1,4470

R.M. : calc. : 38,67 ; tr. : 38,55.

Indice d'hydrogène : calc. : 355,3 ; tr. 354,5.

I.R. : 3370 (TF), 2135 cm⁻¹ (f).

Diméthylamino-1 nonyne-2 ol-5 :

Obtenu à partir de l'octyne-1 ol-4 par réaction de Mannich. On utilise 6,3 g (0,05 mole) d'octyne-1 ol-4, 3,3 g (0,11 mole) de formol sous forme de trioxyméthylène, 3,25 g (0,072 mole) de diméthylamine anhydre, 40 cm³ de dioxanne et quelques cristaux d'acétate cuivrique. On porte en tube scellé 24 h à 80°. Après avoir refroidi on amène à pH 1 par de l'acide chlorhydrique dilué et extrait à l'alcool isoamylique. L'amine est relarguée

de son sel par addition de potasse à la phase aqueuse et extraite à l'éther. On récupère par distillation 8,45 g de produit (Rdt = 92,25 %).

Diméthylamino-1 nonyne-2 ol-5, C₁₁H₂₁NO :

Eb₁₁ = 134° ; n_D²¹ = 1,4677 ; d₄²¹ = 0,900.

R.M.: calc. : 56,46 ; tr. : 56,58.

Analyse : N % calc. : 7,64 ; tr. : 7,60.

Indice d'hydrogène : calc. : 244,6 ; tr. : 240,4.

I.R. : 2230 cm⁻¹ (tf).

Diméthylamino-1 nonanol-5 , 13 c :

Dans une fiole à hydrogénation on introduit 6 g (0,0327 mole) de diméthylamino-1 nonyne-2 ol-5, 50 cm³ d'alcool absolu et 4 g de Ni de Raney. On récupère, après hydrogénation à température ambiante et pression atmosphérique, 5,8 g de produit (Rdt = 94,6 %).

Diméthylamino-1 nonanol-5, C₁₁H₂₅NO :

Eb₁₁ = 129° ; n_D²¹ = 1,4501 ; d₄²¹ = 0,862. Litt. (85) : Eb₁₁ = 121-122°.

R.M. : calc. : 58,46 ; tr. : 58,41.

Analyse : N % calc. : 7,48 ; tr. : 7,41.

I.R.: identique à celui de l'échantillon provenant de la saponification de 10 c

Chlorure de diméthyl-1,1 butyl-2 pipéridinium, C₁₁H₂₄ClN :

1,013 g d'aminoalcool traités par un excès de 15 % de SOCl₂ dans les conditions habituelles fournissent 0,596 g d'halogénure d'ammonium quaternaire. Rdt = 53,6 %. L'aminoester chloré est cyclisé lentement en 5 jours par chauffage à 80-100° à reflux du mélange toluène, éther.

F_{inst.} = 225-227° (inchangé en mélange avec un échantillon authentique).

TROISIEME CHAPITRE

==oo0ooo==oo0ooo==

DECOMPOSITION THERMIQUE D'HYDROXYDES ET DE SELS DE

DIMETHYL-1,1 PHENYL-2 ou ALCYNYL-2 PIPERIDINIUMS

==oo0ooo==oo0ooo==

PARTIE THEORIQUE

==000^000==

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que les réactions par élimination, lors de la décomposition thermique d'hydroxydes et de sels de N-diméthyl α -alcoyl pipéridiniums, s'effectuent de préférence par attaque nucléophile d'un hydrogène en 3; l'encombrement de la chaîne latérale désavantage pourtant l'hydrogène équatorial en 3 par rapport à celui en 5. Pour interpréter la formation préférentielle des diméthylamino-1 alcènes-4 nous avons invoqué une polarisation plus élevée de la liaison $C^2 \rightarrow N^+$ par rapport à la liaison $C^6 \rightarrow N^+$. Afin de vérifier cette hypothèse nous avons pyrolysé des sels et hydroxydes de diméthyl-1,1 phényl-2 ou (alcyne-1" yl)-2 pipéridiniums dont le substituant en 2 est donneur d'électrons et renforce la polarisation de la liaison $C^2 \rightarrow N^+$.

I - DÉCOMPOSITION DES SELS ET DE L'HYDROXYDE DE DIMÉTHYL-1,1

PHÉNYL-2 PIPÉRIDINIUM

L'hydroxyde de diméthyl-1,1 phényl-2 pipéridinium se décompose dès 100° lorsque sa solution aqueuse est concentrée, l'acétate et le chlorure, plus stables, se pyrolysent respectivement vers 150 et 220° (figure 9) :

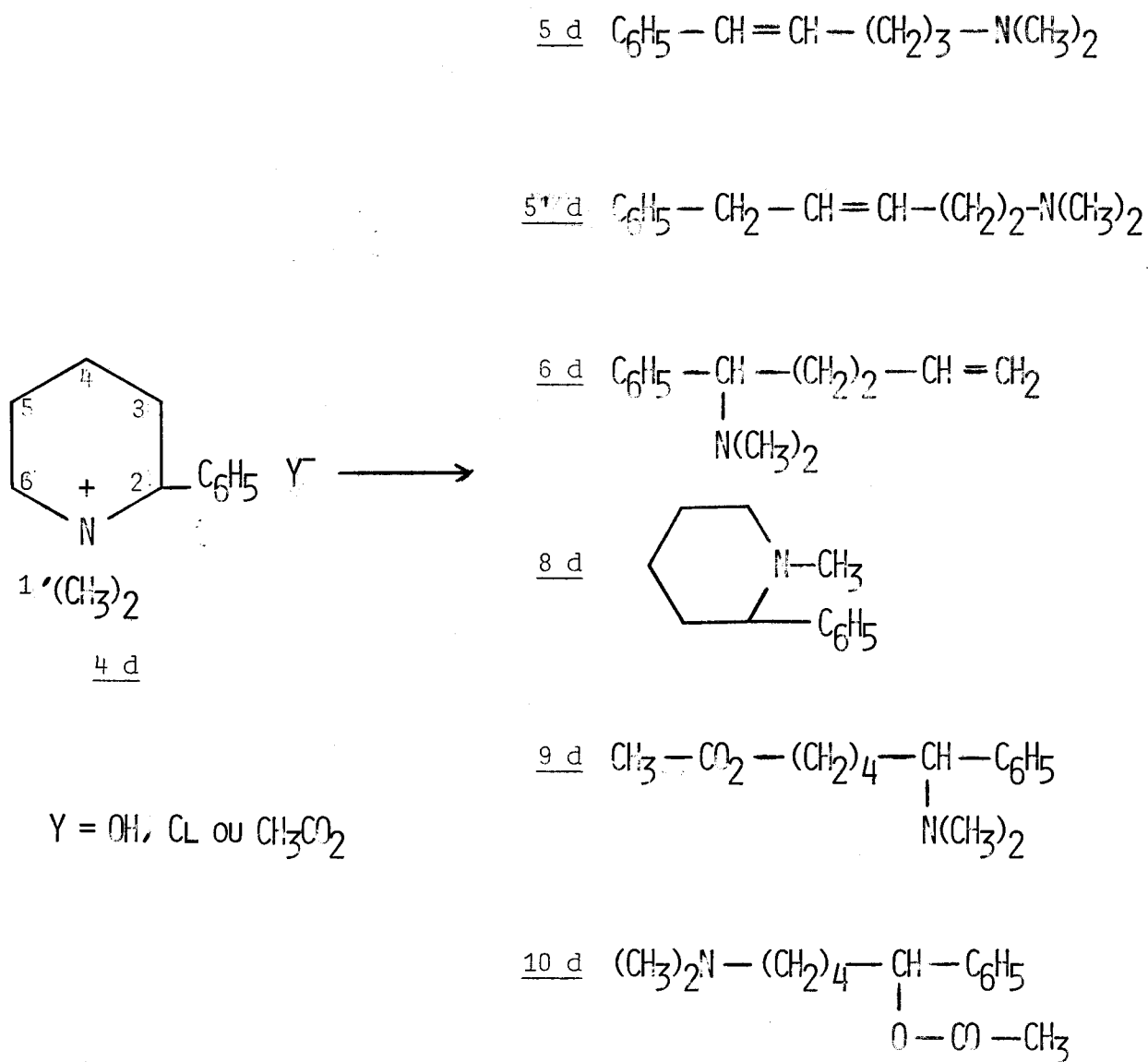


Fig. 9

Nous avons reporté dans le tableau VII la composition des différents pyrolysats .

TABLEAU VII

PYROLYSE DE L'HYDROXYDE ET DES SELS DE
DIMÉTHYL-1,1 PHÉNYL-2 PIPÉRIDINIUM

Y ⁻	Rdt %	Composition du pyrolysate (en moles %)						
		<u>5 d</u>	<u>5'd</u>	<u>6 d</u>	<u>8 d</u>	<u>9 d</u>	<u>10 d</u>	Divers
OH	92	90	3,5	5,5	1			
Cl	77,5	5	0	0	93			2
CH ₃ CO ₂	94	23	0	0	64	2,5	10,5	



II - DÉCOMPOSITION DES HYDROXYDES ET DES SELS DE DIMÉTHYL-1,1

(ALCYNE-1'' YL)-2 PIPÉRIDINIUMS,

Lorsque le radical alcynyle ne comporte pas d'hydrogène propargylique sur le carbone 3'', la pyrolyse des hydroxydes ne fournit que des résines (4e, Y=OH) ou donne une faible quantité d'un distillat très complexe (4h, Y=OH). Par contre les hydroxydes (4f et 4g, Y = OH) se décomposent par attaque nucléophile d'un des hydrogènes en 3'' pour conduire à des énynes conjugués, forme cis et trans. (figure 10 et tableau VIII) .

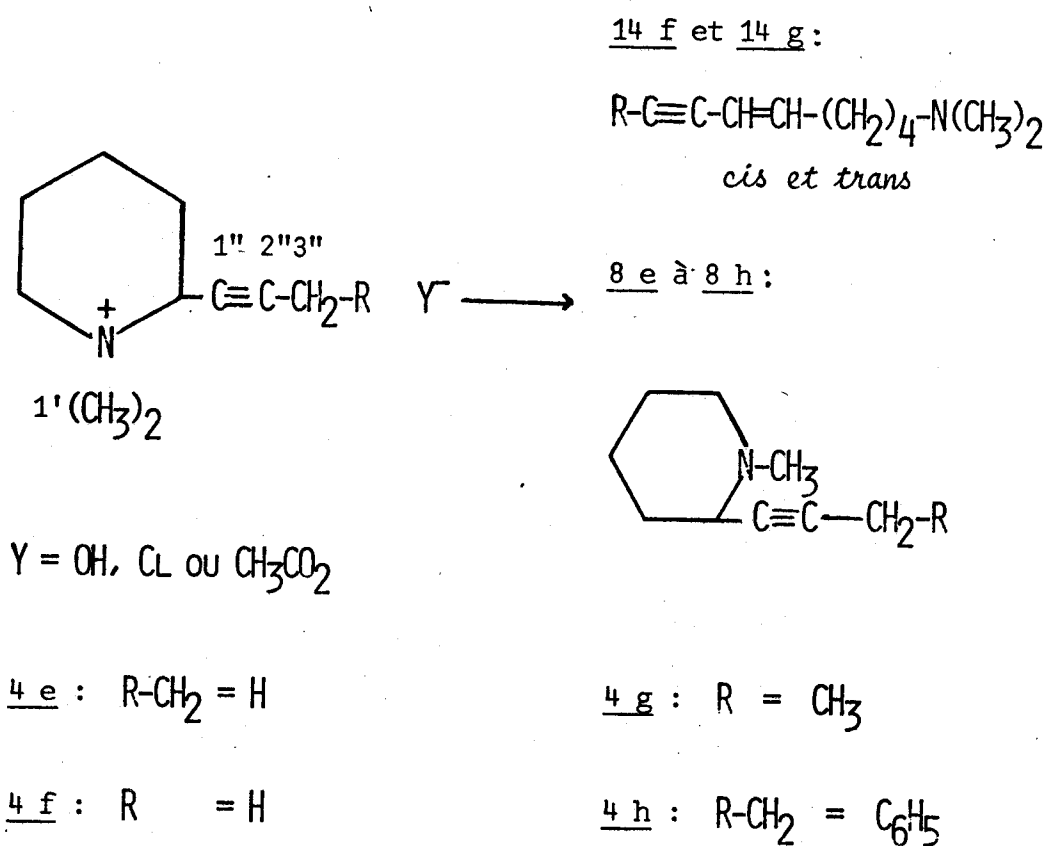


Fig. 10.

TABLEAU VIII

DÉCOMPOSITION DES SELS ET DES HYDROXYDES DE DIMETHYL-1,1
(ALCYNE-1" YL)-2 PIPÉRIDINIUMS

Pipéridiniums	Y ⁻	Rdt %	Composition du distillat (en moles %)			
			14 cis	14 trans	8	Divers
<u>4 e</u>	OH	0				
<u>4 f</u>	OH	67	43	57		
<u>4 g</u>	OH	68,6	45	51,5	1	2,5
<u>4 h</u>	OH	27,2				27,2
<u>4 e</u>	Cl	94,7			100	
<u>4 f</u>	Cl	84,5			100	
<u>4 g</u>	Cl	95	← 1,6 →		97	1,4
<u>4 h</u>	Cl	94			100	
<u>4 h</u>	CH ₃ CO ₂	22			22	



III - ANALYSE DU PYROLYSAT, IDENTIFICATION DES CONSTITUANTS.

1° PYROLYSE DE L'HYDROXYDE ET DES SELS DE DIMETHYL-1,1 PHENYL-2 PIPERIDINIUM

a- Hydroxyde :

Par distillation fractionnée on isole facilement 5d, produit principal de la réaction. Son hydrogénation conduit au diméthylamino-1 phényl-5 pentane connu (72). La réfraction moléculaire trouvée présente une exaltation par rapport à la théorie, d'environ 2 unités, due à la conjugaison de la liaison éthylénique avec le noyau aromatique. Son spectre IR possède les fréquences caractéristiques d'une double liaison trans conjuguée avec le noyau aromatique.

Le mélange 5 d et 5' d s'hydrogène en un seul composé, le diméthylamino-1 phényl-5 pentane. Le spectre IR de 5' d isolé par CPVP présente vers 1660 cm^{-1} une très faible absorption de valence d'une double liaison bisubstituée isolée et à 967 cm^{-1} la vibration de déformation hors du plan de $-\text{CH}=\text{CH}-$ forme trans. Le spectre de RMN est en accord avec la structure proposée.

La pipéridine 8 d est caractérisée en CPV par comparaison avec un échantillon provenant de la pyrolyse du chlorure

Un mélange riche en 6 d et renfermant un peu de 5 d, 5' d et 8 d est hydrogéné en diméthylamino-1 phényl-1 pentane, caractérisé en CPV avec un échantillon authentique, 8 d ne s'hydrogène pas, 5 d et 5' d conduisant au diméthylamino-1 phényl-5 pentane déjà caractérisé. Le chromatogramme du mélange hydrogéné présente en outre un pic correspondant au phényl-1 pentane de structure certaine. Ce phényl-1 pentane provient de l'hydrogénolyse de l'amine benzylique 6 d. Le spectre IR d'un mélange de 6 d et 8 d isolé par CPVP possède les vibrations caractéristiques d'une double liaison primaire-secondaire.

b- Chlorure :

La pipéridine 8 d, bien connue (23, 86, 87, 88), est facilement identifiable. 5 d est caractérisé en CPV par comparaison avec un échantillon provenant de la pyrolyse de l'hydroxyde.

c- Acétate :

5 d et 8 d sont caractérisés en CPV. Les esters acétiques 9 d et 10 d, après saponification conduisent aux aminoalcools 3 d et 13 d. En CCM le mélange donne 2 spots correspondants à 3 d bien connu et à 13 d qui a été synthétisé à

à partir du phényl-1 butyne-3 ol-1 connu (89). La comparaison des spectres de RMN des produits purs et du mélange d'aminoalcools permet d'en déduire la composition.

2° PYROLYSE DES SELS ET HYDROXYDES DE DIMETHYL-1,1 (ALCYNE-1" YL)-2 PIPERIDINIUMS

a- Hydroxydes :

La pyrolyse de l'hydroxyde de 4 e n'a fourni aucun produit isolable. L'hydroxyde de 4 h se décompose en donnant 27 % de produits distillables. La CPV indique que le pyrolysate est constitué d'un mélange complexe, le dosage de l'azote est déficitaire d'environ 20 % par rapport à la teneur en azote des produits d'élimination normalement attendus.

Les formes cis et trans des amines 4 f et 4 g sont facilement séparables par CPVP sur une phase stationnaire composée de 75 % de Carbowax 20 M et 25 % de potasse. L'hydrogénation du mélange ne conduit qu'à un seul produit, respectivement le diméthylamino-1 octane et le diméthylamino-1 nonane qui sont comparés avec des échantillons de synthèse. L'exaltation de la réfraction moléculaire est inférieure à celle que l'on trouve pour les systèmes diéniques conjugués. La spectrographie IR permet de déterminer la stéréochimie des 2 constituants.

Les 2 isomères 14 f possèdent les vibrations caractéristiques d'un ényne conjugué, en accord avec la littérature (90) :

- α) 3290 cm^{-1} vibration de valence $\equiv\text{C-H}$.
- 2100 cm^{-1} vibration de valence $\text{C}\equiv\text{C}$ monosubstitué
- β) - pour l'isomère cis :
 - 1614 cm^{-1} vibration de valence $\text{C}=\text{C}$ abaissée par conjugaison.
 - 733 cm^{-1} vibration hors du plan $-\text{CH}=\text{CH}-$ cis.
- pour l'isomère trans :
 - Respectivement 1632 et 956 cm^{-1} .

Quant aux isomères 14 g ils ont également les vibrations d'un système ényne conjugué dans lequel la triple liaison est bisubstituée. Leur structure est confirmée par RMN : le CH_3 propargylique donne un doublet faiblement couplé avec un proton éthylénique.

b - Chlorures et acétate :

Les propriétés physiques et spectrales des pipéridines 8 sont en bon accord avec leur structure. Leur hydrogénation conduit aux pipéridines saturées qui ont été identifiées au cours des décompositions des sels et hydroxydes de diméthyl-1,1 alcoyl-2 pipéridiniums.

IV - INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS.

1° HYDROXYDE ET SELS DE DIMETHYL-1,1 PHENYL-2 PIPERIDINIUM

L'introduction du substituant phényle donneur d'électrons dans nos composés renforce la polarisation de la liaison $C^2 \rightarrow N^+$. L'élimination de l'hydrogène équatorial en 3, sous l'action des anions ^-OH et $^-CH_3CO_2$ est beaucoup plus importante (amine 5 d) que celle d'un hydrogène en 5 (amine 6 d). La polarisation particulièrement élevée de la liaison $C^2 \rightarrow N^+$ est vérifiée également par la formation de l'ester acétique 10 d qui résulte de l'ouverture du cycle par attaque nucléophile sur le carbone 2 de l'anion acétique ; bien que le carbone 6 soit moins encombré et que les substitutions nucléophiles d'ordre 2 soient sensibles à l'encombrement stérique, l'ester 10 d est beaucoup plus abondant que 9 d. Le chlorure de pipéridinium donne surtout un produit de substitution par attaque d'un carbone 1' (figure 11).

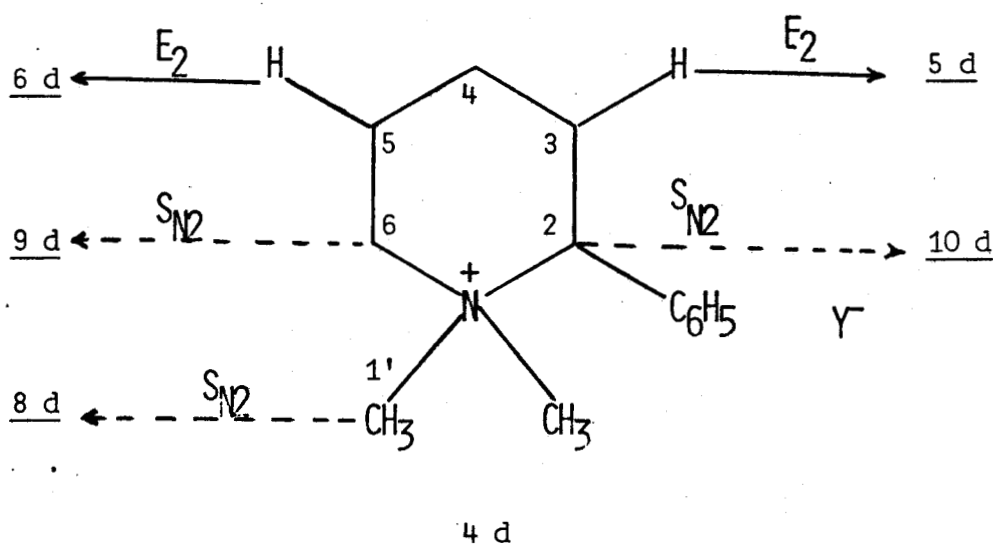
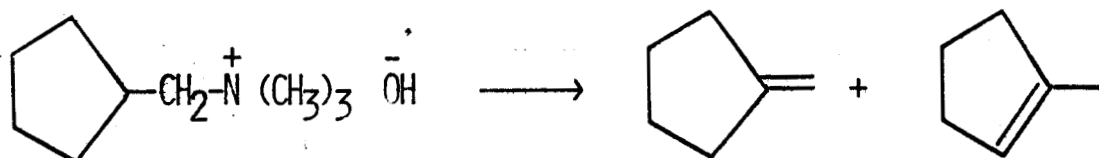


Fig. 11

La formation de l'amine 5' d est plus difficilement explicable. L'élimination d'un hydrogène sur un carbone en γ par rapport à l'azote est assez rarement observée et conduit à un dérivé cyclopropanique (91). COPE et Coll. (92,93), ont identifié lors de la pyrolyse de l'hydroxyde de triméthyl cyclopentylméthyl ammonium le méthyl-1 cyclopentène à côté du méthylidène cyclopentane normalement attendu :



Après avoir fait une étude sur les produits deutérés, ils attribuent la formation du méthyl-1 cyclopentène à une isomérisation du produit normal en milieu basique.

La formation de 5' d pourrait donc s'expliquer par l'isomérisation de 5 d par l'intermédiaire du carbanion allylique.

2° HYDROXYDES ET SELS DE DIMETHYL-1,1 (ALCYNE-1" YL)-2 PIPERIDINIUMS

L'ouverture de l'hétérocycle se fait comme on pouvait le prévoir du côté le plus substitué. La décomposition par élimination des hydroxydes 4 f et 4 g s'effectue par une attaque nucléophile d'un hydrogène propargylique en 3" sur la chaîne latérale (δ élimination transmise par la triple liaison). Cette attaque doit conduire à un cumulène qui se réarrange en ényne conjugué. La décomposition rapide de 4 f a permis de déceler en IR une raie fine vers $1935-1940 \text{ cm}^{-1}$ qui pourrait provenir d'un tel système (figure 12) :

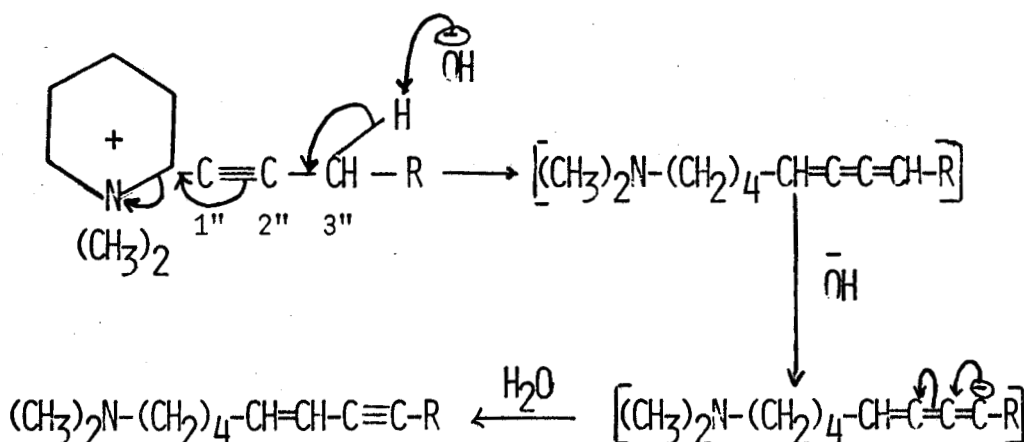


Fig. 12

Les sels de diméthyl-1,1 (alcyne-1" yl)-2 pipéridiniums ne donnent qu'une réaction de substitution par attaque d'un carbone 1'.

V - CONCLUSION.

L'introduction en 2 d'un substituant donneur d'électrons renforce la polarisation de la liaison $C^{\delta-} \rightarrow N^{\delta+}$. Les produits d'élimination proviennent essentiellement de l'attaque nucléophile d'un hydrogène en 3 (cas de 4 d) ou d'un hydrogène en 3", hydrogène propargylique donc plus acide (cas de 4 f et 4 g).

PARTIE EXPERIMENTALE

—○○○○○○○○—

Les conditions de pyrolyse et les analyses des distillats sont les mêmes que celles utilisées au cours de la décomposition des sels et hydroxydes de diméthyl-1,1 alcoyl-2 pipéridiniums (Deuxième Chapitre). Les rendements et les compositions des mélanges ont été indiqués dans la partie théorique.

I - DÉCOMPOSITION DE L'HYDROXYDE ET DES SELS DE DIMÉTHYL-1,1 PHÉNYL-2 PIPÉRIDINIUM.

A) DÉCOMPOSITION DE L'HYDROXYDE DE DIMÉTHYL-1,1 PHÉNYL-2 PIPÉRIDINIUM, 4 d :

Composition du pyrolysat p.71.

a) Diméthylamino-1 phényl-5 pentène-4, forme trans, C₁₃H₁₉N, 5 d :

$Eb_{12} = 139,5^{\circ}$; $n_D^{23} = 1,5305$; $d_4^{23} = 0,909$

R.M. : calc. : 62,26 ; tr. : 64,38

Analyse : N % calc. : 7,40 ; tr. : 7,35

Indice d'hydrogène : calc. : 118,4 ; tr. : 116,8 (Pd/C 10 %, EtOH).

I.R. : 1650 cm^{-1} , fréquence de valence C=C abaissée par conjugaison; 963 cm^{-1} (TF), fréquence de déformation hors du plan-CH=CH- forme trans. On observe également toutes les fréquences caractéristiques du noyau aromatique.

R.M.N. : (CCl_4) : 1,3 à 1,8 ppm, multiplet d'intensité 2 : CH_2 en 2
1,8 à 2,45 ppm, massif (avec singulet à 2,12 ppm) d'intensité 10 :
 $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et CH_2 allylique
5,82 à 6,53 ppm, multiplet d'intensité 2 : $-\text{CH}=\text{CH}-$
7 à 7,3 ppm, d'intensité 5 : protons aromatiques

Picrate, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_7$: Obtenu de l'alcool éthylique, avec un excès de 5 % d'acide picrique (Rdt : 92 %).

F : 112,8-113°

Analyse : N % calc. : 3,35 ; tr. : 3,33

Iodométhylate, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{IN}$: Obtenu de l'acétate d'éthyle en présence d'un excès de 20 % d'iodure de méthyle (Rdt = 100 %).

F_{inst.} = 187-188°

Analyse : I % calc. : 38,31 ; tr. : 38,07

Hydrogénation : On hydrogène 2,84 g (0,015 mole) de diméthylamino-1 phényl-5 pentène-4, dans 40 cm^3 d'alcool absolu, à la pression atmosphérique et en présence de 2 g de Ni de Raney (durée de la réaction : 12 h à 35°). On récupère 2,59 g (Rdt = 90,25 %) de diméthylamino-1 phényl-5 pentane.

Diméthylamino-1 phényl-5 pentane, $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}$:

$\text{Eb}_{14,5} = 132^\circ$; $n_D^{23} = 1,4938$, $d_4^{23} = 0,884$. Litt. (72) : $\text{Eb}_{18} = 134-135^\circ$

R.M. : calc. : 62,73 ; tr. : 62,98

Analyse : N % calc. : 7,32 ; tr. : 7,31

Picrate, $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_7$: Obtenu de l'alcool éthylique, en présence d'un excès de 5 % d'acide picrique (Rdt = 99 %).

F = 99,4°

Analyse : N basique % calc. : 3,33 ; tr. : 3,31

Iodométhylate : Obtenu de l'acétate d'éthyle en présence d'un excès de 20 % d'iodure de méthyle (Rdt = 97 %).

F_{inst.} = 181-181,5°. Litt. (94) : F = 181°.

b) Diméthylamino-1 phényl-5 pentène-3, forme trans, C₁₃H₁₉N, 5' d :

Etude d'un mélange de 5 d et 5' d.

Analyse : N % calc. : 7,40 ; tr. : 7,36

Indice d'hydrogène : calc. : 118,4 ; tr. : 120,7 (Pd/C à 10 %, EtOH). Le produit hydrogéné ne donne qu'un seul pic en CPV, de même temps de rétention que le diméthylamino-1 phényl-5 pentane de structure certaine.

I.R. : (sur un échantillon de 5' d isolé par CPVP).

1652 (tf), et 967 cm⁻¹(TF), ainsi que les fréquences caractéristiques du noyau aromatique.

R.M.N. (CCl₄) : (sur un échantillon de 5' d séparé par CPVP).

1,9 à 2,33 ppm, multiplet d'intensité 10 : -CH₂-CH₂-N(CH₃)₂

3,23 à 3,54 ppm, multiplet d'intensité 2 : CH₂ à la fois benzylique et allylique

5,35 à 5,8 ppm, multiplet d'intensité 2 : -CH=CH-

6,9 à 7,34 ppm, d'intensité 5 : protons aromatiques

c) Diméthylamino-1 phényl-1 pentène-4, C₁₃H₁₉N, 6 d :

Indice d'hydrogène : (Ni de Raney, EtOH). L'hydrogénation est effectuée sur un mélange riche en 6 d, mais renfermant encore les autres constituants (8 d, 5' d et 5). Sur le chromatogramme du produit hydrogéné on a , par ordre d'éluion :

- Un pic ayant même temps de rétention que le phényl-1 pentane de structure certaine. Il provient de l'hydrogénolyse du diméthylamino-1 phényl-1 pentène-4 qui est une amine benzylique.
- Un pic de même temps de rétention que le diméthylamino-1 phényl-1 pentane (produit normal d'hydrogénation de 6 d).
- Un pic de même temps de rétention que la méthyl-1 phényl-2 pipéridine 8 d.
- Un pic de même temps de rétention que le diméthylamino-1 phényl-5 pentane correspondant à l'hydrogénation de 5 d et 5' d.

I.R. : (sur un échantillon isolé par CPVP, ne renfermant que 6 d et quelques % de pipéridines 8 d). On trouve toutes les fréquences caractéristiques d'une double liaison primaire-secondaire : 3090 (f), 1817 (tf), 1645 (F); 993 (F) et 908 cm⁻¹ (TF).

d) Méthyl-1 phényl-2 pipéridine, 8 d :

Caractérisée en CPV par comparaison avec un échantillon de structure certaine provenant de la pyrolyse du chlorure de diméthyl-1,1 phényl-2 pipéridinium.

B) DECOMPOSITION DU CHLORURE DE DIMETHYL-1,1 PHENYL-2 PIPERIDINIUM, 4 d :

Composition du pyrolysat p.71.

a) Méthyl-1 phényl-2 pipéridine, $C_{12}H_{17}N$, 8 d :

$Eb_{14,5} = 114^\circ$; $n_D^{23} = 1,5256$, $d_4^{23} = 0,954$. Accord avec la littérature (86 à 88).

R.M. : calc. : 55,91 ; tr. : 56,35

Analyse : N % calc. : 7,99 ; tr. : 7,94

I.R. : Fréquences caractéristiques du noyau aromatique mono substitué.

Picrate, $C_{18}H_{20}N_4O_7$: Obtenu de l'alcool éthylique, en présence d'un excès de 5 % d'acide picrique (Rdt = 94,5 %).

F = 172,4-172,6°. Litt. (86) : F = 174-174,5° ; (88) : F = 170-171°.

Analyse : N basique % calc. : 3,46 ; tr. : 3,44

Iodométhylate : Obtenu de l'acétate d'éthyle, en présence d'un excès de 20 % d'iodure de méthyle (Rdt = 88 %).

$F_{inst.} = 177,5-178^\circ$ (inchangé en mélange). Litt. (23) : F = 178-179,5°.

b) Diméthylamino-1 phényl-5 pentène-4, forme trans, 5 d :

Caractérisé en CPV , par comparaison avec un échantillon de structure certaine.

C) DECOMPOSITION DE L'ACETATE DE DIMETHYL-1,1 PHENYL-2 PIPERIDINIUM , 4 d

Composition du pyrolysat p.71.

a) Méthyl-1 phényl-2 pipéridine, 8 d :

Caractérisée en CPV par comparaison avec un échantillon de structure certaine.

b) Diméthylamino-1 phényl-5 pentène-4 forme trans, 5 d :

Caractérisé en CPV.

c) Esters acétiques d'ainoalcools 9 d à 10 d :

Le spectre I.R. du mélange possède la fréquence caractéristique de valence C=O des esters à 1745 cm^{-1} , qui disparaît par saponification pour être remplacée par la vibration de valence O-H des alcools à 3250 cm^{-1} .

C.C.M. : Sur gel de silice (CHCl_3 , CH_3OH , NH_4OH : 75/25/1). Le mélange saponifié présente deux spots de même Rf que le diméthylamino-5 phényl-5 pentanol-1, 3 d et que le diméthylamino-5 phényl-1 pentanol-1, 13 d de structures certaines.

Chlorure de diméthyl-1,1 phényl-2 pipéridinium : Obtenu par action de SOCl_2 , puis cyclisation de Gabriel, sur le mélange d'ainoalcools, 3 d et 13 d (Rdt = 67%).

$F_{\text{inst.}}$ = 265-267° (inchangé en mélange).

Synthèse du diméthylamino-5 phényl-1 pentanol-1, 13 d :

On a suivi le même mode opératoire que pour la synthèse du diméthylamino-1 nonanol-5 (p. 66).

Phényl-1 butyne-3 ol-1, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$:

Obtenu par condensation du magnésien du bromure de propargyle sur le benzaldéhyde (Rdt = 80 %). Les conditions opératoires sont les mêmes que celles employées pour l'obtention de l'octyne-1 ol-4 (p. 66).

$\text{Eb}_{13} = 122-123^\circ$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,5465$. Litt. (50,89,95,96).

Diméthylamino-5 phényl-1 pentyne-3 ol-1 :

Par réaction de Mannich entre le phényl-1 butyne-3 ol-1, le trioxyméthylène et la diméthylamine (Rdt = 87 %).

Diméthylamino-5 phényl-1 pentyne-3 ol-1, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}$:

$\text{Eb}_{0,3} = 120^\circ$; $n_{\text{D}}^{23} = 1,5373$, $d_4^{23} = 1,020$

C.C.M. : (gel de silice, CHCl_3 , CH_3OH , NH_4OH : 75/25/1). On observe qu'un seul spot.

R.M. : calc. : 62,25 ; tr. : 62,27

Analyse : N % calc. : 6,89 ; tr. : 6,90

Indice d'hydrogène : calc. : 220,6 ; tr. : 223,6

Diméthylamino-5 phényl-1 pentanol-1, 13 d :

Par hydrogénation du diméthylamino-5 phényl-1 pentyne-3 ol-1 dans l'alcool absolu, sur Ni de Raney, à pression atmosphérique et à température ambiante (Rdt = 93,6 %).

Diméthylamino-5 phényl-1 pentanol-1, C₁₃H₂₁NO :

E_b_{O,3} = 113° ; n_D²³ = 1,5151, d₄²³ = 0,975. Litt. (97) : E_b₁ = 126,3° ; n_D²⁰ = 1,5182

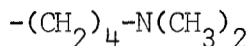
C.C.M. : Un seul spot (conditions habituelles).

R.M. : calc. : 64,25 ; tr. : 64,13

Analyse : N % calc. : 6,76 ; tr. : 6,76

I.R. : 3300 cm⁻¹(TF).

R.M.N. (CCL₄) : 1,1 à 2,3 ppm, massif (avec singulet à 2,0 ppm) d'intensité 14 :



4,48 ppm, triplet d'intensité 1 : CH en 1

5,26 ppm, singulet d'intensité 1 : OH

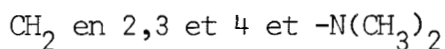
7,2 ppm, d'intensité 5 : protons aromatiques

Chlorure de diméthyl-1,1 phényl-2 pipéridinium : Par action de SOCl₂ et cyclisation de Gabriel (Rdt = 73 %).

F_{inst.} = 266-268° (inchangé en mélange).

Spectre de R.M.N. du diméthylamino-5 phényl-5 pentanol-1, 3 d :

1 à 2,3 ppm, massif (avec singulet à 2,1 ppm) d'intensité 12 :



3 à 3,5 ppm, triplet et massif d'intensité 3 : CH₂ en 1 et CH en 5

4,17 ppm, singulet d'intensité 1 : OH

7,2 ppm, d'intensité 5 : protons aromatiques

Composition du mélange d'aminoalcools 3 d et 13 d provenant de la pyrolyse de 4 d

Elle est déduite de la comparaison du spectre RMN du mélange et de celui de 13 d de synthèse à partir de l'intégration du signal triplet dû au proton porté par le carbone 1 du diméthylamino-5 phényl-1 pentanol-1. On trouve :

- Diméthylamino-5 phényl-5 pentanol-1, 3 d : 20 %

- Diméthylamino-5 phényl-1 pentanol-1, 13 d : 80 %.

II - DÉCOMPOSITION D'HYDROXYDES ET DE SELS DE DIMETHYL-1,1 (ALCYNE-1" YL)-2 PIPÉRIDINIUMS.

A - DECOMPOSITION DES HYDROXYDES DE DIMETHYL-1,1 (ALCYNE-1" YL)-2 PIPERIDINIUMS, 4f, 4 g, et 4 h.

1) HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 (PROPYNE-1" YL)-2 PIPERIDINIUM, 4 f.

Composition du pyrolysate p. 73.

Mélange de diméthylamino-1 octène-5 yne-7 forme cis et trans,

$C_{10}H_{17}N$, 14 f :

Analyse : N % calc. : 9,26 ; tr. : 9,21.

Indice d'hydrogène : calc. : 444,7 ; tr. : 438,8 (Ni de Raney, EtOH). Le produit hydrogéné ne donne qu'un pic en CPV, de même temps de rétention que le diméthylamino-1 octane de structure certaine.

Iodométhylate : du produit d'hydrogénation :

$F_{inst.} = 138-140^{\circ}$ (inchangé en mélange). Litt. (72) : $F = 138^{\circ}$.

a) Diméthylamino-1 octène-5 yne-7 forme cis, $C_{10}H_{17}N$, 14 f.

$Eb_{13} = 82-82,5^{\circ}$; $n_D^{23} = 1,4670$; $n_D^{23} = 0,826$.

R.M. : calc. : 49,85 ; tr. : 50,81.

Analyse : N % calc. : 9,26 ; tr. : 9,21

I.R. : 3285 (F) , 2090 (f) , 1614 (f) , 733 cm^{-1} (TF).

R.M.N. (CCl_4) : 1,28 et 1,67 ppm, massif d'intensité 4 : CH_2 en 2 et 3

1,85 à 2,5 ppm, massif (avec singulet à 2,13 ppm) d'intensité 10
 CH_2 allylique et $-CH_2-N(CH_3)_2$

3 ppm, doublet ($J = 2$ cps) d'intensité 1 : $\equiv CH$

5,22 à 5,57, multiplet d'intensité 1 : CH en 6

5,70 à 6,2 ppm, multiplet d'intensité 1 : CH en 5.

Picrate, $C_{16}H_{20}N_4O_7$: Obtenu de l'alcool éthylique, en présence d'un excès de 5 % d'acide picrique, avec un rendement de 86,3 %.

F = 85,4-85,8°.

Analyse : N basique % calc. : 3,68 ; tr. : 3,67.

b) Diméthylamino-1 octène-5 yne-7 forme trans, $C_{10}H_{17}N$, 14 g :

Eb₁₂₋₁₃ = 86° ; $n_D^{23} = 1,4711$; $d_4^{23} = 0,8264$.

R.M. : calc. : 49,85 ; tr. : 51,16.

Analyse : N % calc. : 9,26 ; tr. : 9,21.

I.R. : 3290 (F), 2110 (f), 1632 (f) et 956 cm^{-1} (TF).

R.M.N. (CCl_4) : 1,23 à 1,6 ppm, massif d'intensité 4 : CH_2 en 2 et 3

1,9 à 2,5 ppm, massif (avec singulet à 2,12 ppm) d'intensité

10 : CH_2 allylique et $-CH_2-N(CH_3)_2$

2,72 ppm, doublet (J=2cps) d'intensité 1 : $\equiv CH$

5,2 à 5,6 ppm, multiplet d'intensité 1 : CH en 6

5,92 à 6,48 ppm, intensité 1 : CH en 5.

Picrate, $C_{16}H_{20}N_4O_7$: Obtenu de l'alcool éthylique, en présence d'un excès d'acide picrique de 5 %, avec un rendement de 94 %.

F = 114,5-115°.

Analyse : N basique % : calc. : 3,68 ; tr. : 3,67.

2) HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 (BUTYNE-1" YL)-2 PIPERIDINIUM, 4 g

Composition du pyrolysat p. 73.

a) Diméthylamino-1 nonène-5 yne-7 forme cis, $C_{11}H_{19}N$, 14 g

Eb₁₅ = 105-105,5° ; $n_D^{23} = 1,4758$; $d_4^{23} = 0,832$

R.M. : calc. : 54,47 ; tr. : 56,00

Analyse : N % calc. : 8,475 ; tr. : 8,39

Indice d'hydrogène : calc. : 406,9 ; tr. : 389,7 (Ni de Raney, EtOH).

L'échantillon hydrogéné donne un pic en CPV de même temps de rétention que le diméthylamino-1 nonane de synthèse.

Iodométhylate du produit hydrogéné :

$F_{inst.} = 170^\circ$ (inchangé en mélange) . Litt. (84) : $F = 170^\circ$.

I.R. : 2240 (tf), 1620 (tf), 733 cm^{-1} (TF).

R.M.N. (CCl_4) : 1,2 à 1,6 ppm, massif d'intensité 4 : CH_2 en 2 et 3

1,94 ppm, doublet ($J=2$ cps) d'intensité 3 : CH_3 propargylique

1,95 à 2,5 ppm, massif (avec singulet à 2,14 ppm) d'intensité 10 : CH_2 allylique et $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$

5,12 à 5,5 ppm, multiplet d'intensité 1 : CH en 6

5,5 à 6 ppm, multiplet d'intensité 1 : CH en 5.

Picrate, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_7$: Obtenu de l'alcool propylique, avec 95 % de la théorie d'acide picrique. Rdt = 78,9 %.

$F = 65-65,2^\circ$.

Analyse : N basique % calc. : 3,55 ; tr. : 3,51.

b) Diméthylamino-1 nonène-5 yne-7 forme trans, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}$, 14 g :

$\text{Eb}_{16} = 115^\circ$; $n_D^{23} = 1,4799$; $d_4^{23} = 0,833$.

R.M. : calc. : 54,47 ; tr. : 56,35.

Analyse : N % calc. : 8,475 ; tr. : 8,40.

Indice d'hydrogène : calc. : 406,9 ; tr. : 400,8 (Ni de Raney, EtOH).

L'échantillon hydrogéné a même temps de rétention en CPV que le diméthylamino-1 nonane de synthèse.

Iodométhylate du produit hydrogéné :

$F_{inst.} = 170^\circ$ (inchangé avec un échantillon de structure certaine).

I.R. : 2245 (f), 1637 (tf), 953 cm^{-1} (TF).

R.M.N. (CCl_4) : 1,2 à 1,59 ppm, massif d'intensité 4 : CH_2 en 2 et 3

1,87 ppm, doublet ($J=2$ cps) d'intensité 3 : CH_3 propargylique

1,9 à 2,45 ppm, massif (avec singulet à 2,13 ppm) d'intensité 10
 CH_2 allylique et $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$

5,1 à 5,55 ppm, multiplet d'intensité 1 : -CH= en 6

5,65 à 6,2 ppm, multiplet d'intensité 1 : -CH= en 5

Picrate, $C_{17}H_{22}N_4O_7$: Obtenu de l'alcool éthylique avec 95 % de la théorie d'acide picrique (Rdt = 78,3 %).

F = 109,8-110°.

Analyse : N basique % calc. : 3,55 ; tr. : 3,52

c) Méthyl-1 (butyne-1'' yl)-2 pipéridine, 8 g :

Caractérisée en CPV par comparaison avec un échantillon de structure certaine.

3) HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 PHENYLETHYNYL-2 PIPERIDINIUM, 4 h :

La pyrolyse de l'hydroxyde (préparé à partir de 0,1 mole de chlorure) entre 50 à 100° et sous une pression d'environ 1 mm a fourni 5,8 g de produit distillable (Rdt = 27,2 %). $Eb_{0,3} = 94-112°$. Résidu : 14,6 g.

CPV : Nombreux constituants.

Analyse : N % calc. : 6,57 (pour $C_{15}H_{19}N$ normalement attendu); tr. : 5,23

B) DECOMPOSITION DES CHLORURES DE DIMETHYL-1,1 (ALCYNE-1'' YL)-2 PIPERIDINIUMS, 4 e, 4 f, 4 g et 4 h.

1) CHLORURE DE DIMETHYL-1,1 ETHYNYL-2 PIPERIDINIUM, 4 e :

Méthyl-1 éthylyl-2 pipéridine, $C_8H_{13}N$, 8 e.

$Eb_{93} = 86°$; $n_D^{23} = 1,4672$; $d_4^{23} = 0,888$

P.M. : calc. : 38,88 ; tr. : 38,51

Analyse : N % calc. : 11,37 ; tr. : 11,40

Indice d'hydrogène : calc. : 364,0 ; tr. : 364,2 (Pd/C à 10 %, EtOH).

Picrate : (sur le produit hydrogéné). Précipite de l'alcool éthylique.

F_{inst.} = 170-172°. Litt. (7) : 171-172°.

I.R. : 3300 (F), 2080 cm^{-1} (tf).

R.M.N. (CCl_4) : 1,2 à 1,9 ppm, massif d'intensité 6 : CH_2 en 3,4 et 5
2 à 2,5 ppm, massif (avec singulet à 2,2 ppm et doublet à 2,33
ppm, $J = 2$ cps) d'intensité 6 : CH_2 en 6, $-\text{N}-\text{CH}_3$ et $\equiv\text{CH}$
3,34 ppm, massif d'intensité 1 : CH propargylique en 2

Picrate, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_7$: Obtenu de l'alcool éthylique avec un excès de 5 %
d'acide picrique (Rdt = 95 %).

$F_{\text{inst.}}$ = 192-195° (banc Kofler), $F_{\text{inst.}}$ = 160-162° (bloc Maquenne).

F = 194-196° (Appareil Metler FP 1, vitesse de chauffe 2° mm).

Analyse : N basique % calc. : 3,98 ; tr. : 3,995.

2) CHLORURE DE DIMETHYL-1,1 (PROPYNE-1" YL)-2 PIPERIDINIUM, 4 f :

Méthyl-1 (propyne-1" yl)-2 pipéridine, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$, 8 f :

$\text{Eb}_{11,5} = 67^\circ$; $n_{\text{D}}^{24} = 1,4755$, $d_4^{24} = 0,890$

R.M. : calc. : 43,50 ; tr. : 43,45

Analyse : N % calc. : 10,21 ; tr. : 10,20

Indice d'hydrogène : calc. : 326,8 ; tr. : 328,6

I.R. : 2235 cm^{-1} (tf).

R.M.N. (CCl_4) : 1,3 à 1,7 ppm, massif d'intensité 6 : CH_2 en 3, 4, et 5

1,83 ppm, doublet ($J = 2$ cps) d'intensité 3 : CH_3 propargylique

2 à 2,5 ppm, massif (avec singulet à 2,2 ppm) d'intensité 5 :
 CH_2 en 6 et $-\text{N}-\text{CH}_3$

3,24 ppm, massif d'intensité 1 : CH en 2

Picrate, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_7$: Obtenu de l'alcool éthylique avec un excès de 5 %
d'acide picrique (Rdt = 87,5 %).

$F_{\text{inst.}}$ = 155-155,5°

Analyse : N basique % calc. : 3,82 ; tr. : 3,835

3) CHLORURE DE DIMETHYL-1,1 (BUTYNE-1" YL)-2 PIPERIDINIUM, 4 g :

Méthyl-1 (butyne-1" yl)-2 pipéridine, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$, 8 g :

$\text{Eb}_{10,5} = 77,5^\circ$; $n_{\text{D}}^{23} = 1,4713$, $d_4^{23} = 0,8764$

R.M. : calc. : 48,12 ; tr. : 48,26

Indice d'hydrogène : calc. : 296,5 ; tr. : 294,9

Analyse : N % calc. : 9,26 ; tr. : 9,25

I.R. : 2230 cm^{-1} (tf).

R.M.N. (CCl_4) : 1,13 ppm, triplet d'intensité 3 : CH_3 sur la chaîne latérale
1,2 à 1,8 ppm, massif d'intensité 6 : CH_2 en 3,4 et 5 sur le cycle
1,9 à 2,5 ppm, massif (avec singulet à 2,18 ppm) d'intensité 7 :
 CH_2 propargylique, CH_2 en 6 sur le cycle et N-CH_3
3,1 à 3,35 ppm, massif d'intensité 1 : CH propargylique

Picrate, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_7$: Obtenu de l'alcool éthylique avec 95 % de la théorie d'acide picrique (Rdt = 70,6 %).

F = 100,4-100,8°.

Analyse : N basique % calc. : 3,68 ; tr. : 3,65

4) CHLORURE DE DIMETHYL-1,1 PHENYLETHYNYL-2 PIPERIDINIUM, 4 h :

Méthyl-1 phényléthylyl-2 pipéridine, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}$, 8 h :

$\text{Eb}_{12} = 146,5-147^\circ$; $n_D^{23} = 1,5565$, $d_4^{23} = 0,9795$

R.M. : calc. : 63,14 ; tr. : 65,45

Analyse : N % calc. : 7,03 ; tr. : 7,02

Indice d'hydrogène : calc. : 225 ; tr. : 231,3 (Ni de Raney, EtOH).

Indice de semihydrogénation : calc. : 112,5 ; tr. : 113,4 (Pd de Lindlar, EtOH, pyridine).

I.R. : fréquences du noyau aromatique mono substitué.

R.M.N. (CCl_4) : 1,3 à 2 ppm, massif d'intensité 6 : CH_2 en 3,4 et 5
2 à 2,7 ppm, massif (avec singulet à 2,32 ppm) d'intensité 5 :
 -N-CH_3 et CH_2 en 6
3,53 ppm, triplet d'intensité 1 : CH propargylique
7 à 7,55 ppm, massif d'intensité 5 : protons aromatiques

Picrate, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_7$: Obtenu de l'alcool éthylique avec 95 % de la théorie d'acide picrique (Rdt = 92,2 %).

F = 136-136,4°

Analyse : N basique % calc. : 3,27 ; tr. : 3,265

C) - DECOMPOSITION DE L'ACETATE DE DIMETHYL-1,1 PHENYLETHYNYL-2
PIPERIDINIUM, 4 h.

La décomposition thermique, entre 180 et 230°, de l'acétate de diméthyl-1,1 phényléthynyl-2 pipéridinium, préparé à partir de 0,05 mole de chlorure d'ammonium quaternaire a fourni 2,2 g (Rdt = 22 %) de méthyl-1 phényléthynyl-2 pipéridine et un résidu indistillable important.

$Eb_{12} = 143-145^{\circ}$; $n_D^{23} = 1,5560$

CPV : même temps de rétention qu'un échantillon de 8 h de structure certaine.

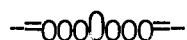
QUATRIEME CHAPITRE

—○○○○○○—○○○○○○—

DECOMPOSITION THERMIQUE D'HYDROXYDES ET DE SELS DE
DIMETHYL-1,1 ALCENYL-2 PIPERIDINIUMS

—○○○○○○—○○○○○○—

PARTIE THEORIQUE



Il a été montré précédemment (troisième chapitre) que l'introduction sur le carbone 2 du noyau pipéridinique d'un substituant phényle ou alcynyle donneur d'électrons favorisait la coupure de l'hétérocycle du côté le plus substitué soit par réaction d'élimination à partir d'un hydrogène équatorial en 3 du cycle ou en 3'' sur la chaîne latérale, soit par réaction de substitution sur le carbone 2 du cycle. Ce quatrième chapitre concerne l'étude de l'influence d'un substituant alcényle en 2 sur l'évolution thermique des sels et hydroxydes de diméthyl-1,1 pipéridiniums correspondants.

I - DECOMPOSITION DES SELS ET DE L'HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 ALLYL-2 PIPERIDINIUM

Les hydrogènes portés par le carbone 1'' de la chaîne latérale, en β par rapport à l'azote d'une part et allyliques d'autre part, orientent la décomposition des sels et de l'hydroxyde de diméthyl-1,1 allyl-2 pipéridinium . (figure 13 et tableau IX) :

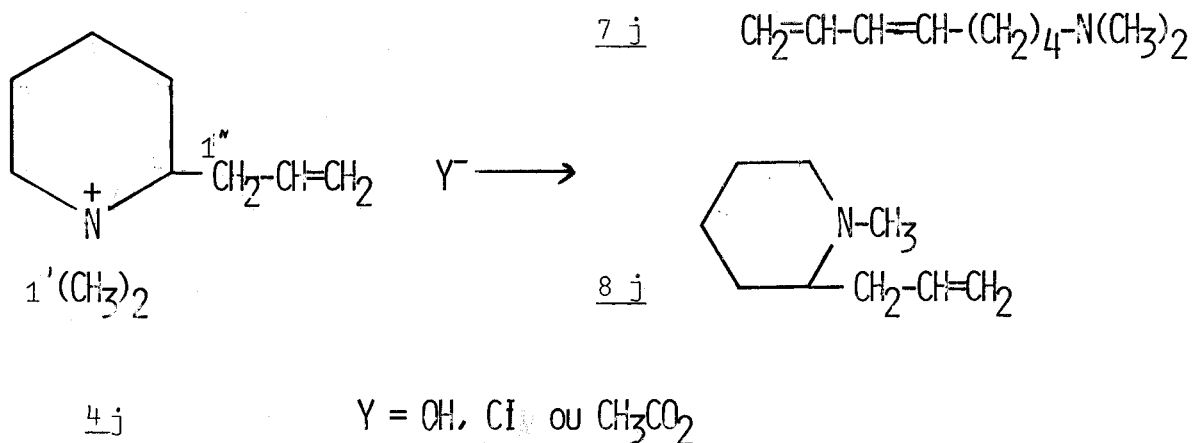


Fig. 13

T A B L E A U IX

 PYROLYSE DE L'HYDROXYDE ET DES SELS DE

DIMETHYL-1,1 ALLYL-2 PIPERIDINIUM

Y ⁻	Rdt %	Composition du pyrolysat (en moles %)	
		7 j	8 j
OH	82	100	
Cl	90	1,5	98,5
CH ₃ CO ₂	85	83,5	16,5

II - DECOMPOSITION D'HYDROXYDES ET DE SELS DE DIMETHYL-1,1 (ALCÈNE-1" YL)-2

PIPERIDINIUMS

En solution diluée, les hydroxydes de diméthyl-1,1 (alcène-1" yl)-2 pipéridiniums sont assez stables thermiquement mais lorsqu'ils sont concentrés, ils se décomposent dès 50°.

La présence d'hydrogènes allyliques situés sur le carbone 3" de la chaîne latérale favorise la pyrolyse des hydroxydes de diméthyl-1,1 (alcène-1" yl)-2 pipéridiniums par une réaction d'élimination ; celle-ci consiste en une attaque nucléophile par l'ion OH d'un de ces hydrogènes (élimination transmise par vinylogie). La décomposition par élimination des sels correspondants est moins sélective, on observe les produits par attaque des hydrogènes situés en 3 et en 3" (figure 14 et tableau X) :

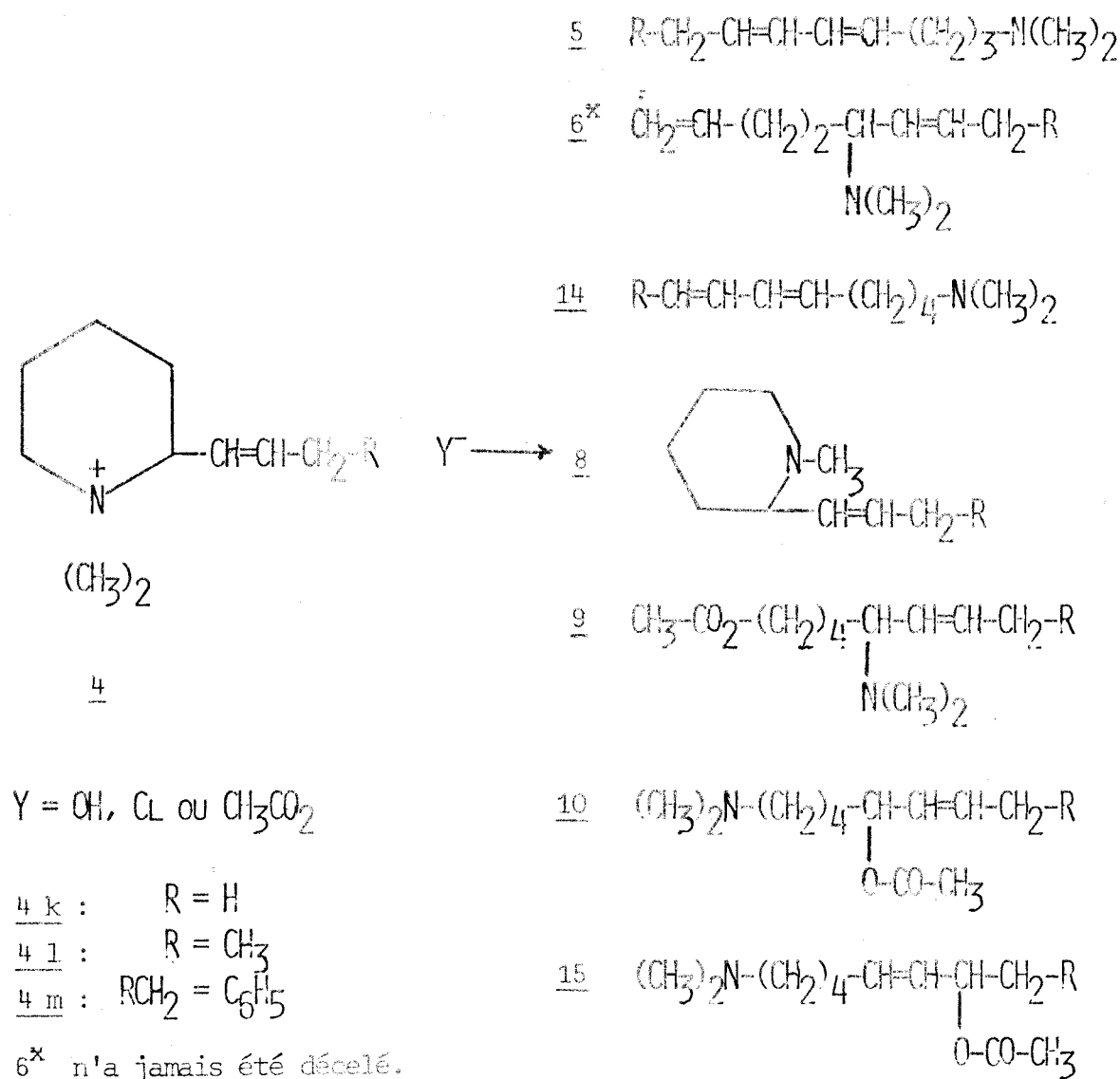


Fig. 14

TABLEAU X

PYROLYSE D'HYDROXYDES ET DE SELS DE DIMÉTHYL-1,1
(ALCÈNE-1" YL)-2 PIPÉRIDINIUMS

Pipéridiniums	Y ⁻	Rdt %	Composition du pyrolysate (en moles %)							
			<u>5</u>	<u>14</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>15</u>	Divers	
<u>4 k</u> cis	OH	76		100						
<u>4 K</u> trans	OH	81		94						6
<u>4 l</u> cis	OH	93		99	traces					traces
<u>4 m</u> cis	OH	87	68,8		11,6					19,6
<u>4 k</u> cis	Cl	70	14,6	7,4	75					3
<u>4 l</u> cis	Cl	78		5	90					5
<u>4 m</u> cis	Cl	76	3,3		86					10,7
<u>4 k</u> cis	CH ₃ CO ₂	90	10	26	56	0,7	5,5	1,8		
<u>4 k</u> cis	CH ₃ CO ₂	77	13	27	48	1,0	8,9	2,7		



III - DECOMPOSITION DE L'HYDROXYDE ET DES SELS DE DIMÉTHYL-1,1 VINYL-2

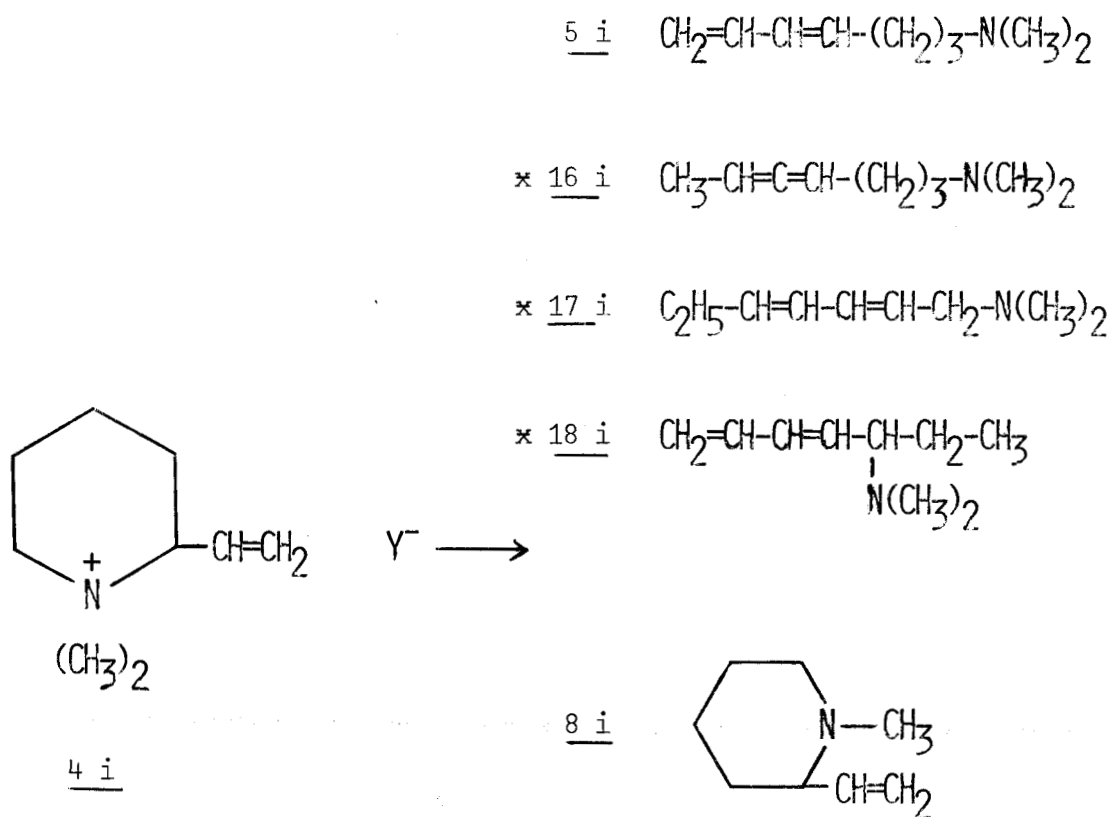
PIPÉRIDINIUM - SYNTHÈSE ET DÉCOMPOSITION DE L'HYDROXYDE DE DIMÉTHYL-1,1

ETHYL-2 TÉTRAHYDRO-1,2,3,6 PYRIDINIUM.

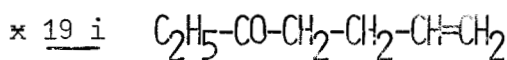
1° DECOMPOSITION DE L'HYDROXYDE ET DES SELS DE DIMÉTHYL-1,1 VINYL-2

PIPERIDINIUM

Les décompositions du chlorure et de l'acétate de diméthyl-1,1 vinyl-2 pipéridinium sont normales ; par contre celle de l'hydroxyde est surprenante (figure 15 et tableau XI) :



Y = OH , Cl ou CH₃CO₂



* produits inattendus

et esters acétiques d'aminoalcools

Fig. 15.

TABLEAU XI

DÉCOMPOSITION DE L'HYDROXYDE ET DES SELS DE
DIMÉTHYL-1,1 VINYL-2 PIPERIDINIUM.

Y	Rdt %	Composition du distillat (en moles %)							
		5 i	16 i	17 i	18 i	8 i	19 i	Esters	Divers
OH	90	4,2	8,5	48,4	36,5	traces	1,4		1
OH ^x	88,3	← 31 →		32,1	30,5	1,8	1,9		2,7
Cl	92	4,6				95,4			
CH ₃ CO ₂	84,5	6				84		10	

OH^x : Pyrolyse de 0,1 mole de chlorure en présence de 0,3 mole de soude.



2° SYNTHÈSE ET DÉCOMPOSITION DE L'HYDROXYDE DE DIMÉTHYL-1,1 ÉTHYL-2 TÉTRAHYDRO-1,2,3,6 PYRIDINIUM

Pour vérifier la structure et expliquer la formation des deux produits principaux (17 i et 18 i) de la pyrolyse de l'hydroxyde de diméthyl-1,1 vinyl-2 pipéridinium, nous avons synthétisé et décomposé l'hydroxyde de diméthyl-1,1 éthyl-2 tétrahydro-1,2,3,6 pyridinium 4 n (figure 16) :

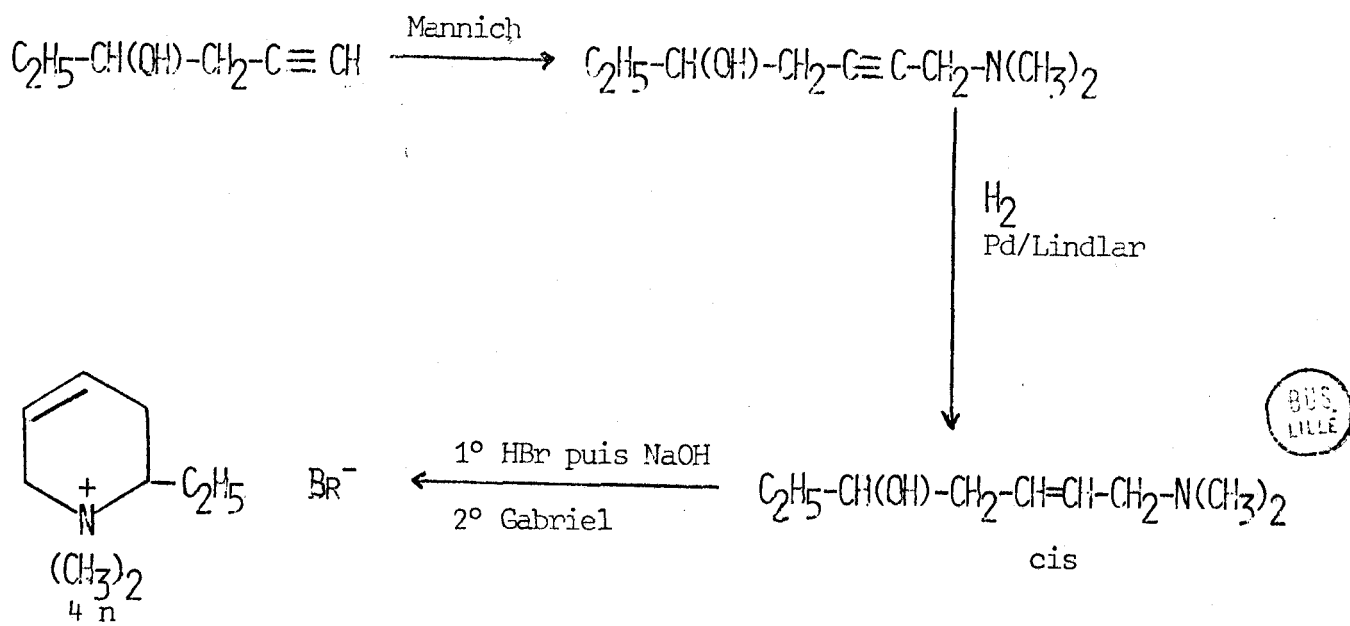


Fig. 16

La pyrolyse de l'hydroxyde de diméthyl-1,1 éthyl-2 tétrahydro-1,2,3,6 pyridinium 4 n conduit bien aux aminodiènes 18 i (14,5 %) et 17 i (84,2 %) avec un rendement de 77 %. Le pyrolysats renferme également 1,3 % de produit non identifié.

IV - ANALYSE DES PYROLYSATS - IDENTIFICATION DES CONSTITUANTS.

1° PYROLYSE DE L'HYDROXYDE ET DES SELS DE DIMÉTHYL-1,1 ALLYL-2 PIPÉRIDINIUM

Le diméthylamino-1 octadiène-5,7 est hydrogéné en diméthylamino-1 octane identique au produit de synthèse. L'IR indique la présence d'un système diénique conjugué comportant une double liaison primaire secondaire, l'autre étant bisubstituée trans (950 cm^{-1}). Les propriétés de la méthyl-1 allyl-2 pipéridine sont en accord avec la littérature (98).

2° PYROLYSE D'HYDROXYDES ET DE SELS DE DIMETHYL-1,1 (ALCENE-1" YL)-2
PIPERIDINIUMS

Les pipéridines 8 isolées à partir des produits de pyrolyse des chlorures sont facilement identifiables. Leur hydrogénation conduit aux composés saturés bien connus.

Les amines éthyléniques 14 k sont identiques au trans diméthylamino-1 octadiène-5,7 provenant de la pyrolyse de l'hydroxyde de diméthyl-1,1 allyl-2 pipéridinium. L'aminodiène 14 l s'hydrogène en diméthylamino-1 nonane. L'IR est caractéristique d'un système diénique "tout trans" (984 et 925 cm^{-1}). Le spectre RMN prouve la présence d'un CH_3 allylique.

Les amines 5 conduisent également par hydrogénation au diméthylamino-1 alcanes 12 correspondants, identiques aux composés de synthèse. Leur structure et leur stéréochimie sont déduites de leurs propriétés spectroscopiques IR et RMN. La fonction éthylénique créée est toujours trans, la géométrie de la liaison éthylénique initiale est conservée.

Les esters acétiques d'aminoalcools obtenus lors de la décomposition des acétates 4 k sont saponifiés et hydrogénés en un mélange de 3 aminoalcools isomères 3 b, 13 b et 20 k. 3 b et 13 b sont identifiés en CPV par comparaison avec des échantillons de structure certaine : respectivement le diméthylamino-5 octanol-1 3 b et le diméthylamino-1 octanol-5 13 b. La structure du diméthylamino-8 octanol-2 20 k n'est pas déterminée avec certitude.

3° PYROLYSE DE L'HYDROXYDE ET DES SELS DE DIMETHYL-1,1 VINYL-2 PIPE-
RIDINIUM

a- Hydroxyde :

Le mélange est soumis à plusieurs tours de distillation fractionnée à travers une colonne à garnissage d'environ 33 plateaux théoriques, puis les différents constituants sont séparés par CPVP. Sur une phase stationnaire constituée de Carbowax 20 M et de potasse les constituants sont élués dans l'ordre suivant :

a) La méthyl-1 vinyl-2 pipéridine 8 i. Elle est identifiée par comparaison avec un échantillon de structure certaine.

b) A l'état de traces un produit inconnu.

c) Le diméthylamino-3 heptadiène-4,6 18 i. Son hydrogénation conduit au diméthylamino-3 heptane (comparé en CPV avec un échantillon de synthèse), ce qui ne laisse aucun doute sur la nature de la chaîne carbonée. Son spectre IR

possède les vibrations d'un système diénique conjugué dont une des doubles liaisons est primaire secondaire, l'autre étant bisubstituée cis (659 cm^{-1}).

d) L'heptène-6 one-3 19 i. L'analyse d'une fraction riche en 19 i indique un déficit important en azote par rapport à la théorie calculée sur les amines diéniques isomères en $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$. Par hydrogénation d'un mélange riche en 18 i et 19 i, les autres constituants étant peu abondants, on identifie en CPV du diméthylamino-3 heptane, du diméthylamino-1 heptane et de l'heptanone-3. Le spectre IR d'un échantillon isolé à l'état pur par CPVP possède la fréquence de valence C=O d'une cétone à 1715 cm^{-1} et les fréquences d'une double liaison primaire secondaire. Le spectre de RMN est en accord avec la structure proposée.

e) A l'état de traces, un produit inconnu.

f) Mélange de diméthylamino-1 heptadiène-4,6 5 i et diméthylamino-1 heptadiène-4,5 16 i. En CPV le pic correspondant est symétrique ; il n'a pas été possible de le dédoubler sur d'autres phases stationnaires. Il a même temps de rétention que le diméthylamino-1 heptadiène-4,6 de structure certaine, provenant soit de la pyrolyse du chlorure, soit de celle de l'acétate de diméthyl-1,1 vinyl-2 pipéridinium. L'hydrogénation du mélange donne du diméthylamino-1 heptane ce qui caractérise l'enchaînement carboné. Le spectre IR, effectué sur un échantillon exempt des autres constituants confirme la présence d'un mélange : il possède les fréquences caractéristiques d'un système diénique dont une des doubles liaisons est primaire secondaire ($3100, 1800, 1652, 1604, 1000, 948$ et 893 cm^{-1}) et la fréquence de valence C=C=C des composés alléniques à $1970-72\text{ cm}^{-1}$. Le spectre de RMN du mélange permet de calculer la proportion des 2 constituants à partir de l'intégration des protons vinyliques et alléniques .

La structure du diméthylamino-1 heptadiène-4,5 est également déduite de ses propriétés chimiques. L'hydratation des composés alléniques en présence d'acide sulfurique conduit à la formation de cétone sur le carbone central de la fonction allénique (99, 100). Cette réaction appliquée au mélange 16 i et 5 i a permis d'obtenir avec un faible rendement un produit dans lequel on identifie une fonction cétone (IR : 1720 cm^{-1}). Sa réduction par l'hydrure double d'aluminium et de lithium donne le diméthylamino-7 heptanol-3 13 a caractérisé en CPV avec un échantillon de synthèse et par le point de fusion de son chloraurate (inchangé en mélange avec un échantillon authentique), (figure 17) :

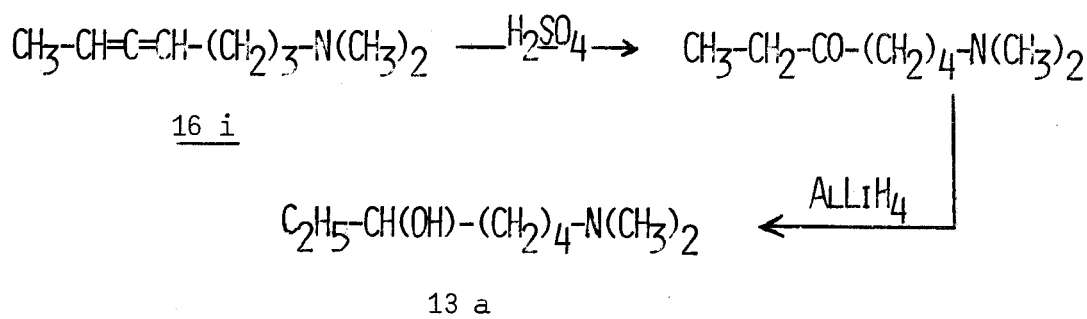


Fig. 17

g) Le diméthylamino-1 heptadiène-2,4 17 i. Son hydrogénation donne du diméthylamino-1 heptane. Son spectre IR est caractéristique d'un système diénique conjugué cis-trans : 982, 960, 943 et 720 cm^{-1} en accord avec (90). Le spectre RMN est en accord avec la structure proposée : à 2,97 ppm doublet ($J = 6,75$ cps) intensité 2 (CH_2 allylique et portant la fonction amine tertiaire) et à 1 ppm triplet intensité 3 (CH_3 normal en 7).

b- Chlorure :

Les propriétés de la diméthyl-1 vinyl-2 pipéridine 8 i produit principal de la pyrolyse du chlorure de diméthyl-1,1 vinyl-2 pipéridinium sont en accord avec la littérature (101). Un mélange de pipéridine 8 i et de diméthylamino-1 heptadiène-4,6 5 i est hydrogéné en diméthylamino-1 heptane et méthyl-1 éthyl-2 pipéridine.

Un échantillon de 5 i isolé à l'état pur par CPVP possède en IR les vibrations d'un système diénique conjugué dont une des doubles liaisons est primaire secondaire, l'autre étant bisubstituée trans (spectre IR identique à celui du trans diméthylamino-1 octadiène-5,7).

c- Acétate :

La pipéridine 8 i est identifiée en CPV par comparaison avec un échantillon provenant de la pyrolyse du chlorure. Le spectre IR de 5 i isolé par CPVP est superposable avec celui provenant de la pyrolyse du chlorure.

Les esters acétiques d'aminoalcools n'ont pas été identifiés ; leur analyse est en accord avec leur formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}_2$.

4° PYROLYSE DE L'HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 ETHYL-2 TETRAHYDRO-1,2,3,6 PYRIDINIUM, 4 n

Les 2 constituants du pyrolysat ont été isolés par CPVP. Leurs propriétés physiques et spectroscopiques sont identiques à celles des aminodiènes 14 i et 18 i obtenus lors de la pyrolyse de l'hydroxyde de diméthyl-1,1 vinyl-2 pipéridinium.

V - INTERPRETATION DES RESULTATS

1° PYROLYSE DE L'HYDROXYDE ET DES SELS DE DIMETHYL-1,1 ALLYL-2 PIPERIDI- NIUM (4 j)

L'ouverture de l'hétérocycle se fait comme on pouvait le prévoir, par rupture de la liaison $C^2 \rightarrow N^+$ plus polarisée que la liaison $C^6 \rightarrow N^+$. Les hydrogènes en 1'' sur la chaîne latérale, qui sont à la fois allyliques et en β par rapport à l'azote favorisent le clivage de la liaison $C^2 \rightarrow N^+$. La décomposition de l'acétate de diméthyl-1,1 allyl-2 pipéridinium s'effectue principalement par une réaction d'élimination, bien que l'anion acétique soit un nucléophile faible et peu propice aux décompositions par élimination, ce qui prouve l'importance de l'acidité des hydrogènes en β pour une telle réaction. (figure 18).

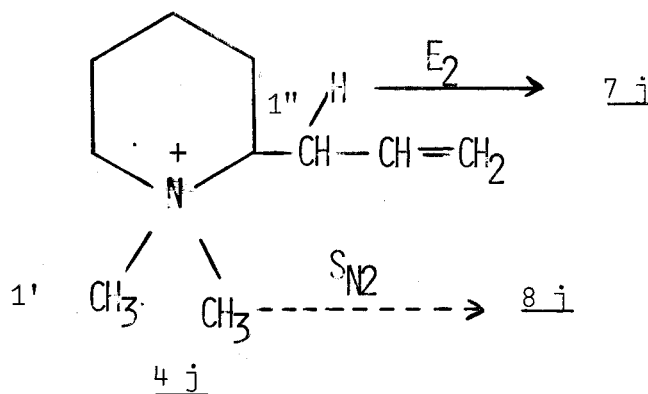


Fig. 18

2° HYDROXYDES ET SELS DE DIMETHYL-1,1 (ALCENYL-1'')-PIPERIDINIUMS 4 k à 4 m

Aucun des hydroxydes ou sels de diméthyl-1,1 (alcényl-1'')-2 pipéridiniums n'a fourni de produit d'élimination par attaque de l'hydrogène équatorial porté par le carbone 5 du cycle. L'hydroxyde de 4 n qui n'a pas d'hydrogène allylique en β ou en δ par rapport à l'azote donne une réaction par élimination de l'hydrogène équatorial en 3 (amine 5 m).

Les hydroxydes 4 k et 4 l possèdent des hydrogènes allyliques en 3'' sur la chaîne latérale et un hydrogène équatorial en 3 et en 5 sur le cycle. Par décomposition ils fournissent les aminodiènes 14, par attaque nucléophile d'un des hydrogènes allyliques en 3'' plus acides que les hydrogènes équatoriaux en 3 ou en 5 ; c'est une δ élimination transmise par vinylogie. La décomposition des acétates et chlorures est moins sélective puisque 4 k conduit par élimination à 2 types d'amines soient 5 et 14 avec en général prédominance de 14 formée par attaque nucléophile de l'hydrogène en 3''. La réaction par substitution d'un

carbone 1' avec formation de pipéridine prédomine dans les décompositions des chlorures et acétates. L'acétate de 4 k forme cis ou trans donne en outre des esters acétiques d'aminoalcools de préférence par réaction de substitution sur le carbone 2 (aminoester 10), plus difficilement sur le carbone 6 (aminoester 9) l'aminoester 15 proviendrait d'une réaction de substitution sur le carbone en 2'' de la chaîne latérale. (figure 19) :

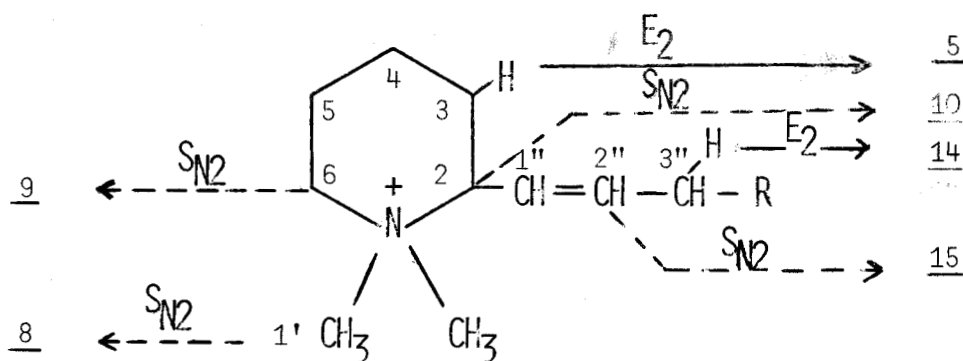


Fig. 19

3° DECOMPOSITION DES SELS ET DE L'HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 VINYL-2 PIPERIDINIUM

Le chlorure et l'acétate se décomposent normalement, principalement par réaction de substitution (méthyl-1 vinyl-2 pipéridine 8 i), le diméthylamino-1 heptadiène-4,6 5 i provenant de l'élimination de l'hydrogène équatorial en 3.

La décomposition de l'hydroxyde est inattendue. Le produit d'élimination d'un hydrogène en 3 est peu abondant (amine 5 i). Les autres produits ne peuvent s'expliquer que par une transposition de la liaison éthylénique de l'hydroxyde de vinyl-2 pipéridinium. L'hydroxyde obtenu par évaporation de la solution aqueuse à 20° est bien l'hydroxyde de diméthyl-1,1 vinyl-2 pipéridinium, en effet le chlorure obtenu par salification donne le même spectre RMN (en solution dans D₂O) que le chlorure d'ammonium quaternaire de départ (le spectre RMN du bromure de diméthyl-1,1 éthyl-2 tétrahydro-1,2,3,6 pyridinium est très différent). La solution concentrée d'hydroxyde se décompose doucement dès 30° ; après quelques minutes de décomposition on extrait à l'éther la faible quantité d'amines formées. La composition de ce mélange (CPV) est analogue à celle obtenue

nue après décomposition complète, la structure de l'hydroxyde de pipéridinium non décomposé est inchangée. Il est probable que les produits de transposition de l'hydroxyde de départ sont encore plus fragiles que cet hydroxyde de diméthyl-1,1 vinyl-2 pipéridinium.

La formation des produits les plus abondants 17 i et 18 i ne peut s'expliquer que par une transposition de 4 i en hydroxyde de diméthyl-1,1 éthyl-2 tétrahydro-1,2,3,6 pyridinium 4 n ou en hydroxyde de diméthyl-1,1 éthyl-2 tétrahydro-1,2,5,6 pyridinium 4 o.

4 n par une β élimination d'un hydrogène en 3 du cycle conduit à l'aminodiène 17 i, l'aminodiène 18 i étant formé par une δ élimination du même hydrogène en 3 (élimination transmise par vinylogie) (figure 20) :

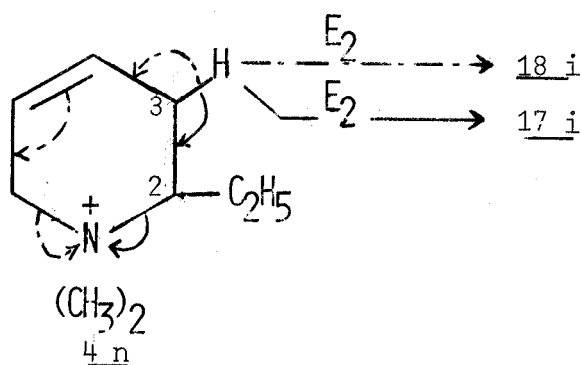


Fig. 20

La décomposition de 4 o conduit aux mêmes produits : l'élimination d'un hydrogène en 5 par une β élimination donne 18 i, 17 i étant formé par une δ élimination transmise par vinylogie) (figure 21) :

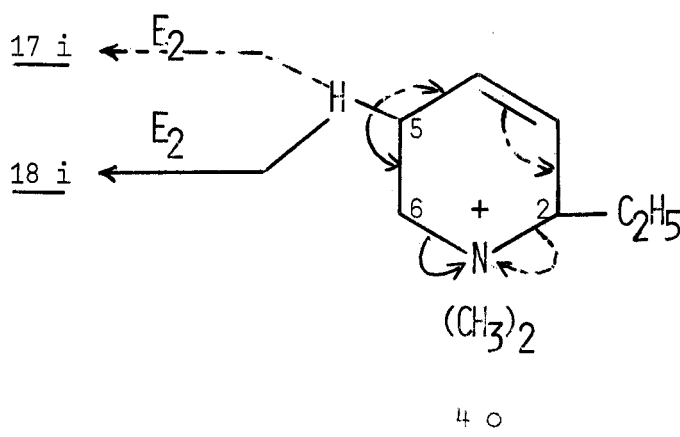


Fig. 21

L'amine allénique 16 i et la cétone 19 i peuvent provenir de la décomposition d'hydroxydes intermédiaires formés au cours de la transposition de la liaison éthylénique soient respectivement l'hydroxyde de diméthyl-1,1 éthyl-2 tétrahydro-1,4,5,6 pyridinium 4 p et l'hydroxyde de diméthyl-1,1 éthylidène-2 pipéridinium 4 q. L'ammonium quaternaire 4 p par élimination d'un hydrogène en 1" sur la chaîne latérale donne l'amine allénique 16 i, l'élimination d'un hydrogène en 5 du cycle forme le diméthylamino-3 heptadiène -3,6 ; ce dernier ayant une fonction ènamine s'hydrolyse en milieu basique pour conduire à l'heptène-6 one-3 19 i (figure 22) :

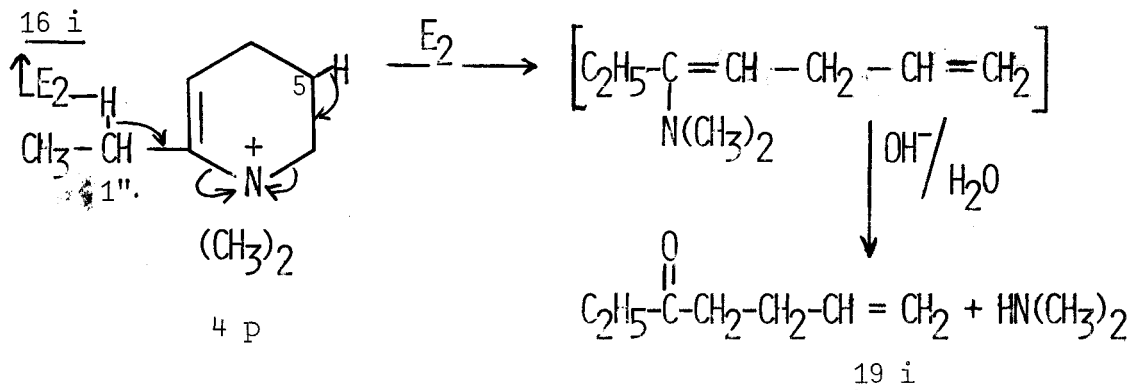


Fig. 22

Un mécanisme analogue explique la formation de 16 i et de 19 i à partir de 4 q (figure 23) :

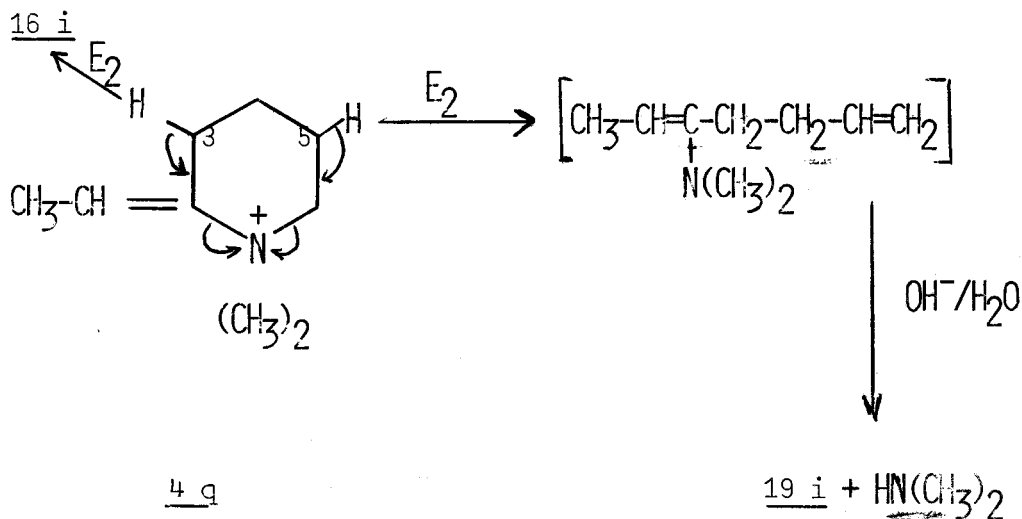


Fig. 23

VI - CONCLUSION -

La pyrolyse des hydroxydes de diméthyl-1,1 alcényl-2 pipéridiniums constitue une méthode de préparation d'aminoalcadiènes, avec des rendements excellents, dans le cas des composés 4 j à 4 m qui possèdent des hydrogènes susceptibles d'être éliminés en position allylique sur la chaîne latérale (cas de 4 j, 4 k et 4 l) ou en 3 sur le cycle (cas de 4 m).

PARTIE EXPERIMENTALE



Les conditions expérimentales de décomposition des sels et hydroxydes d'ammoniums quaternaires et de traitement des pyrolysats sont les mêmes que celles utilisées pour les séries précédentes.

I - DÉCOMPOSITION DES SELS ET DE L'HYDROXYDE DE DIMÉTHYL-1,1 ALLYL-2 PIPÉRIDINIUM, 4 j.

Composition des pyrolysats p. 94.

A) - DECOMPOSITION DE L'HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 ALLYL-2 PIPERIDINIUM, 4 j

Diméthylamino-1 octadiène-5,7 forme trans, C₁₀H₁₉N, 7 j.

Eh_{14,5} = 84° ; n_D^{19,5} = 1,4674 ; d₄^{19,5} = 0,7985.

R.M.: calc. : 51,39 ; tr. : 53,295

Analyse : N % calc. : 9,14 ; tr. : 9,06.

Indice d'hydrogène : calc. : 292,5 ; tr. : 291,3 (Ni de Raney, EtOH).

I.R.: 3090 (f), 1796 (tf), 1652 (F), 1602 (F), 1000 (TF), 950 (F) et 895cm⁻¹ (TF)

R.M.N. (CCl₄) : 1,25 à 1,72 ppm, massif d'intensité 4 : CH₂ en 2 et 3

1,9 à 2,5 ppm (avec singulet à 2,11 ppm) d'intensité 10 :

-CH₂-N(CH₃)₂ et CH₂ allylique

4,75 à 5,33 ppm, multiplet d'intensité 2 : =CH₂

5,35 à 6,6 ppm, intensité 3 : =CH-CH=CH-.

Picrate, C₁₆H₂₂N₄O₇ : Obtenu de l'alcool absolu avec un excès de 5 % d'acide picrique. Rdt = 86 %.

F = 78-78,5.

Analyse : Acide picrique % calc. : 59,92 ; tr. : 60,26 (par protométrie dans le diméthylformamide à l'aide d'une solution de potasse méthanolique).

Bromométhylate, C₁₁H₂₂BrN : Obtenu de l'éther sec à température ambiante par action d'un excès de bromure de méthyle. Rdt = 97 %.

F_{inst.} = 150°.

Analyse : Br % calc. : 32,20 ; tr. 32,24 (gravimétrie).

Hydrogénation catalytique (passage au diméthylamino-1 octane) :

L'hydrogénation de 0,05 mole de diméthylamino-1 octadiène-5,7 dans 30 cm³ d'alcool absolu en présence de 2 g de Ni de Raney fournit 7,35 g de diméthylamino-1 octane (Rdt = 93,5 %).

$Eb_{12} = 77^\circ$; $n_D^{23} = 1,4230$.

Picrate :

F = 69,5-70,5° (inchangé en mélange), en accord avec la littérature (71).

B) - DECOMPOSITION DU CHLORURE DE DIMETHYL-1,1 ALLYL-2 PIPERIDINIUM, 4 j.

Méthyl-1 allyl-2 pipéridine, $C_9H_{17}N$, 8 j :

$Eb_{40} = 84^\circ$; $n_D^{18} = 1,4657$; $d_4^{18} = 0,853$. Litt. (98) : $Eb_{30} = 72-76^\circ$
 $n_D^{20} = 1,4648$

R.M. : calc. : 45,035 ; tr. : 45,18.

Analyse : N % calc. : 10,06 ; tr. : 9,97.

Indice d'hydrogène : calc. : 161,0 ; tr. : 161,4 (Ni de Raney, EtOH).

I.R. : 3085 (f), 1825 (tf), 1642 (F), 995 (F) et 907 cm^{-1} (TF)

Picrate, $C_{15}H_{20}N_4O_7$: Obtenu de l'alcool éthylique avec un rendement de 90,5 %.

F = 99°. Litt. (98): F = 98-98,5°.

Analyse : N basique % : 3,80 ; tr. : 3,83.

Diméthylamino-1 octadiène-5,7 forme trans, 7 j :

Identifié en CPV par comparaison avec un échantillon de structure certaine.

C) - DECOMPOSITION DE L'ACETATE DE DIMETHYL-1,1 ALLYL-2 PIPERIDINIUM, 4 j.

Méthyl-1 allyl-2 pipéridine, 8 j :

Un échantillon isolé à l'état pur par CPVP présente les mêmes propriétés physiques et spectroscopiques que la pipéridine caractérisée lors de la décomposition du chlorure.

Diméthylamino-1 octadiène-5, 7 forme trans, 7 j :

Isolé à l'état pur par distillation fractionnée du pyrolysate. Il est identique à un échantillon provenant de la décomposition de l'hydroxyde.

II - DÉCOMPOSITION D'HYDROXYDES ET DE SELS DE DIMÉTHYL-1,1 (ALCÈNE-1" YL)-2
PIPÉRIDINIUMS, 4 K À 4 M,

A) - DECOMPOSITION DES HYDROXYDES DE DIMETHYL-1,1 (ALCENE-1" YL)-2 PIPERIDINIUMS

Composition des pyrolysats p. 96.

1) DECOMPOSITION DE L'HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 (CIS PROPENE-1"YL)-2
PIPÉRIDINIUM, 4 k

Diméthylamino-1 octadiène-5,7 forme trans, C₁₀H₁₉N, 14 k = 7 j.

Propriétés physiques et spectroscopiques identiques à celles du diméthylamino-1 octadiène-5, 7 forme trans obtenu par pyrolyse de l'hydroxyde de diméthyl-1,1 allyl-2 pipéridinium.

Picrate :

F = 78-79° (inchangé en mélange).

2) DECOMPOSITION DE L'HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 (TRANS PROPENE-1" YL)-2
PIPÉRIDINIUM, 4 k :

Diméthylamino-1 octadiène-5, 7 forme trans, 14 k = 7 j

Produit identique à celui que fournit soit la décomposition de l'hydroxyde 4 j, soit la décomposition de l'hydroxyde 4 k forme cis.

I.R. : superposable aux deux autres échantillons en particulier absorption à 950cm⁻¹.

Picrate :

F = 78,5-79°. (inchangé en mélange).

3) DECOMPOSITION DE L'HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 (CIS BUTENE-1" YL)-2
PIPÉRIDINIUM, 4 l

Diméthylamino-1 nonadiène-5,7 forme trans, trans C₁₁H₂₁N, 14 l

E_b₁₁ = 97° ; n_D²³ = 1,4729 ; d₄²³ = 0,802.

R.M. : calc. : 56,00 ; tr. : 58,50.

Analyse : N % calc. : 8,37 ; tr. : 8,41

Indice d'hydrogène : calc. : 268,0 ; tr. : 272 (Ni de Raney, EtOH). Le produit d'hydrogénation a le même temps de rétention en CPV que le diméthylamino-1 nonane de synthèse.

I.R. : 1627 (tf), 984 (TF) et 925 cm^{-1} (F), en accord avec (90) qui indiquent pour un composé trans, trans conjugué 985 et 928 cm^{-1} .

R.M.N. (CCl_4) : 1,2 à 1,57 ppm, massif d'intensité 4 : CH_2 en 2 et 3; centré à 1,7 ppm doublet ($J = 6$ cps) d'intensité 3 : CH_3 allylique en 9

1,8 à 2,5 ppm, massif (avec singulet à 2,13 ppm) d'intensité 10 : CH_2 allylique en 4 et $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$

5,13 à 6,2 ppm, multiplet d'intensité 4 : protons vinyliques.

Picrate, $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_7$: Obtenu de l'alcool isopropylique avec 95 % de la théorie d'acide picrique; Rdt = 92,4 %.

F = 91-91,5°.

Analyse : N basique % calc. : 3,53 ; tr. : 3,52.

Iodomethylate, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{IN}$: Obtenu de l'acétate d'éthyle avec un excès de 20 % d'iodure de méthyle. Rdt = 99,25 %.

F_{inst.} = 162-162,5°.

Analyse : I % calc. : 41,03 ; tr. : 40,73.

Méthyl-1 (cis butène-1" yl)-2 pipéridine :

Décelée à l'état de traces par CPV.

4) DECOMPOSITION DE L'HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 CIS STYRYL-2 PIPERIDINIUM 4 m

Diméthylamino-1 phényl-7 heptadiène-4,6 forme trans, cis, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}$, 5 m

$\text{Eb}_{0,55} = 120,5-121^\circ$; $n_D^{23} = 1,5773$, $d_4^{23} = 0,921$

R.M. : calc. : 71,0 ; tr. : 77,51

Analyse : N % calc. : 6,50 ; tr. : 6,46

Indice d'hydrogène : calc. : 208,2 ; tr. : 204,9 (Ni de Raney, EtOH).

I.R. : 985 (TF), 950 (F) et 744 cm^{-1} (F) (vibrations de déformations hors du plan d'un système diénique conjugué trans, cis en accord avec (90). On retrouve également les vibrations d'un noyau aromatique conjugué avec une double liaison.

R.M.N. (CCl_4) : 1,3 à 1,75 ppm, multiplet d'intensité 2 : CH_2 en 2

1,8 à 2,4 ppm, massif (avec singulet à 2,14 ppm) d'intensité 10 : $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et CH_2 allylique

5,6 à 6,7 ppm, multiplet d'intensité 4 : protons vinyliques

7,2 ppm, massif d'intensité 5 : protons aromatiques

Iodométhylate, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{IN}$: Obtenu de l'éther avec un excès de 30 % d'iode de méthyle (Rdt = 98,3 %).

$F_{\text{inst.}} = 203,5-204,5^\circ$

Analyse : I % calc. : 35,52 ; tr. : 34,95 (gravimétrie).

Méthyl-1 cis styril-2 pipéridine, 8 m

Identifiée en CPV par comparaison avec un échantillon provenant de la pyrolyse du chlorure.

B) - DECOMPOSITION DES CHLORURES DE DIMETHYL-1,1 (ALCENE-1" YL)-2 PIPERIDINIUMS

Compositions des pyrolysats p. 96.

1) DECOMPOSITION DU CHLORURE DE DIMETHYL-1,1 (CIS PROPENE-1" YL)-2 PIPERIDINIUM, 4 k :

Méthyl-1 (cis propène-1" yl)-2 pipéridine, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$, 8 k

$\text{Eb}_{23} = 70,5^\circ$; $n_D^{23} = 1,4631$, $d_4^{23} = 0,8464$

R.M. : calc. : 45,035 ; tr. : 45,32

Analyse : N % calc. : 10,06 ; tr. : 10,03

Hydrogénation : Par hydrogénation sur Ni de Raney du produit brut de pyrolyse du chlorure, on décèle en CPV la méthyl-1 propyl-2 pipéridine et le diméthyl-amino-1 octane.

I.R. : 1658 (f), 965 (tf) : présence d'un peu d'isomère trans, et 713 cm^{-1} (TF). Le spectre IR est superposable avec celui d'un échantillon provenant de l'hydrogénation, sur palladium de Lindlar de la méthyl-1 (propyne-1" yl)-2 pipéridine.

R.M.N. (CCL_4) : 1,17 à 1,92 ppm, massif (avec doublet centré à 1,63 ppm) d'intensité 9 : CH_3 allylique et CH_2 en 3, 4 et 5
2,1 ppm, singulet d'intensité 3 : $-\text{N}-\text{CH}_3$
2 à 3,25 ppm, massif d'intensité 3 : CH_2 en 6 et CH en 2
5,05 à 5,73 ppm, multiplet d'intensité 2 : $-\text{CH}=\text{CH}-$

Picrate, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_7$: Obtenu de l'alcool éthylique avec un excès de 5 % d'acide picrique (Rdt = 88 %).

F = 143,9-144°.

Analyse : N basique % calc. : 3,80 ; tr. : 3,79

Méthyl-1 (trans propène-1" yl)-2 pipéridine, 8 k

Décélée par CPV.

Diméthylamino-1 octadiène-5,7 forme trans, 14 k = 7 j

Identifié par CPV par comparaison avec un échantillon authentique.

Diméthylamino-1 octadiène -4,6 forme trans, cis, 5 k

Identifié en CPV par comparaison avec un échantillon de structure certaine provenant de la pyrolyse de l'acétate de diméthyl-1,1 (cis propène-1" yl)-2 pipéridinium.

2) DECOMPOSITION DU CHLORURE DE DIMETHYL-1,1 (CIS BUTENE-1" YL)-2 PIPERIDINIUM, 4 l :

Méthyl-1 (cis butène-1" yl)-2 pipéridine, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$, 8 l

$\text{Eb}_{12} = 74-74,5^\circ$; $n_D^{23} = 1,4629$, $d_4^{23} = 0,841$

R.M. : calc. : 49,65 ; tr. : 50,18

Analyse : N % calc. : 9,14 ; tr. : 9,13

Indice d'hydrogène : calc. : 146,3 ; tr. : 150,5 (Ni de Raney, EtOH). Dans le produit d'hydrogénation on détecte par CPV la méthyl-1 butyl-2 pipéridine et le diméthylamino-1 nonane provenant de l'hydrogénation des aminodiènes.

I.R. : 1655 (tf), 962 (tf) (traces de l'isomères trans), 732 cm^{-1} (TF).

R.M.N. (CCl_4) : 0,95 ppm, triplet d'intensité 3 : CH_3 en 4" sur la chaîne latérale
1,2 à 1,85 ppm, massif d'intensité 6 : CH_2 en 3, 4 et 5
1,9 à 2,35 ppm, massif (avec singulet à 2,10 ppm) d'intensité 5 :
 CH_2 allylique et $-\text{N}-\text{CH}_3$
2,35 à 3,25 ppm, massif d'intensité 3 : CH en 2 et CH_2 en 6
5,1 à 5,7 ppm, multiplet d'intensité 2 : $-\text{CH}=\text{CH}-$

Picrate, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_7$: Obtenu de l'alcool éthylique avec 95 % de la théorie d'acide picrique. Rdt = 87,2 %.

F = 147-147,2°.

Analyse : N basique % calc. : 3,66 ; tr. : 3,67.

Diméthylamino-1 nonadiène-5,7 forme trans, trans, 14 l.

Décelé par CPV.

3) DECOMPOSITION DU CHLORURE DE DIMETHYL-1,1 CIS STYRYL-2 PIPERIDINIUM, 4 m

Méthyl-1 cis styryl-2 pipéridine $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}$, 8 m :

$\text{Eb}_{11} = 139-139,5^\circ$; $n_D^{26} = 1,5435$; $d_4^{26} = 0,959$

R.M. : calc. : 64,68 ; tr. : 66,21.

Analyse : C % calc. : 83,53 ; tr. : 83,52

H % calc. : 9,51 ; tr. : 9,47

N % calc. : 6,96 ; tr. : 6,94.

Indice d'hydrogène : calc. : 111,4 ; tr. : 116,7 (Pd/C à 10 %, EtOH).

I.R. : 727 cm^{-1} (F) vibration de déformation hors du plan $-\text{CH}=\text{CH}-$ cis.

R.M.N. (CCl_4) : 1,1 à 1,85 ppm, massif d'intensité 6 : CH_2 en 3,4 et 5
du cycle

2,1 ppm, singulet d'intensité 3 : $-\text{N}-\text{CH}_3$

2,4 à 3,15 ppm, massif d'intensité 3 : CH en 2 et CH_2 en 6 ;

centré à 5,55 ppm, d'intensité 1 : proton vinylique en 1 " ;

centré à 6,4 ppm, intensité 1 : proton vinylique en 2 " ; centré

à 7,2 ppm, intensité 5 : protons aromatiques.

Picrate, $C_{20}H_{22}N_4O_7$: Obtenu de l'alcool éthylique avec 5 % d'acide picrique en excès. Rdt = 90 %.

F = 132-132,3°.

Analyse : N basique % calc. : 3,25 ; tr. : 3,28.

Diméthylamino-1 phényl-7 heptadiène-4,6 forme trans, cis, 5 m.

Caractérisé par CPV.

C) - DECOMPOSITION DES ACETATES DE DIMETHYL-1,1 (CIS OU TRANS PROPENE-1" YL)-2 PIPERIDINIUM, 4 k

Composition du pyrolysat p. 96.

1) DECOMPOSITION DE L'ACETATE DE DIMETHYL-1,1 (CIS PROPENE-1" YL)-2 PIPERIDINIUM, 4 k

a) *Méthyl-1 (cis propène-1" yl)-2 pipéridine, 8 k :*

Identifié en CPV par comparaison avec un échantillon de structure certaine provenant de la pyrolyse du chlorure.

b) *Méthyl-1 (trans propène-1" yl)-2 pipéridine, 8 k :*

Décelé à l'état de traces par CPV.

c) *Diméthylamino-1 octadiène-5,7 forme trans, 14 k :*

CPV : même temps de rétention qu'un échantillon authentique.

Bromométhylate :

F_{inst.} = 150-152° (inchangé en mélange).

d) *Diméthylamino-1 octadiène-4,6 trans, cis, $C_{10}H_{19}N$, 5 k :*

E_b₁₄ = 85-86° ; n_D²³ = 1,4746.

Indice d'hydrogène : sur un mélange d'isomères 5 k et 14 k : calc. 292,6 ; tr. : 287,3. Le produit hydrogéné est identique en CPV au diméthylamino-1 octane de synthèse.

I.R. : 1660 (tf), 985 (TF), 946 (F) et 708 cm⁻¹(TF), en accord avec (90).

R.M.N. (CCl_4) : 1,3 à 1,95 ppm, massif (avec doublet à 1,67 ppm) d'intensité 5 : CH_3 allylique et CH_2 en 2
1,95 à 2,6 ppm, (avec singulet à 2,12 ppm) intensité 10 : CH_2 allylique et $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
5,2 à 6,6 ppm, multiplet d'intensité 4 : protons vinyliques.

Iodométhylate, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{IN}$: Obtenu de l'éther avec un excès de 25 % d'iodure de méthyle. Rdt = 98 %.

$F_{\text{inst.}}$ = 98-99°.

Analyse : I % calc. : 42,99 ; tr. : 42,54.

e) Esters acétiques d'aminoalcools, 9 k, 10 k, 15 k :

I.R. : 1738 cm^{-1} (TF) : ν C=O ; 1660 cm^{-1} (tf) : ν C=C ; 1242 cm^{-1} (TF) : ν C-O des acétates et à $725-730 \text{ cm}^{-1}$ (TF) : δ CH=CH cis.

Saponification : (par la potasse alcoolique).

R.M.N. : (sur le produit saponifié) le mélange d'aminoalcools rend le spectre assez complexe, la présence d'un doublet centré vers 1,12 ppm proviendrait du CH_3 en 1 du diméthylamino-8 octène-3 ol-2.

Hydrogénation : Après hydrogénation du mélange d'aminoalcools on décèle en CPV 3 constituants ; le premier a le même temps de rétention qu'un échantillon de diméthylamino-8 octanol-4 13 k, le second proviendrait de l'hydrogénation du diméthylamino-8 octène-3 ol-2 et le troisième a le même temps de rétention que le diméthylamino-5 octanol-1, 3 b.

2) DECOMPOSITION DE L'ACETATE DE DIMETHYL-1,1 (TRANS PROPENE-1"YL)-2 PYRIDINIUM, 4 k

a) Méthyl-1 (trans propène-1" yl)-2 pipéridine, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$, 8 k :

$\text{Eb}_{10} = 51^\circ$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4629$; $d_4^{20} = 0,8433$. Litt. (86) : $\text{Eb}_{35} = 75-78^\circ$
 $n_{\text{D}}^{20} = 1,4638$

R.M. : calc. : 45,035 ; tr. : 45,46.

Analyse : N % calc. : 10,06 ; tr. : 9,88.

Indice d'hydrogène : calc. : 161,0 ; tr. : 159,5 (Ni de Raney, EtOH).

Le produit hydrogéné a le même temps de rétention que la méthyl-1 propyl-2 pipéridine.

I.R. : 1660 (f), 968 cm^{-1} (TF) en accord avec (86) ; 713 cm^{-1} (f) : présence d'un peu d'isomère cis, également décelé par CPV.

R.M.N. : 1,18 à 1,9 ppm, massif (avec doublet centré à 1,65 ppm) d'intensité 9 : CH_2 en 3,4 et 5 et CH_3 allylique

1,95 à 2,4 ppm, massif (avec singulet à 2,07 ppm) d'intensité 5 :

$-\text{NCH}_3$ et CH_2 en 6

2,58 à 2,98 ppm, massif d'intensité 1 : CH en 2

5,2 à 5,7 ppm, multiplet d'intensité 2 : $-\text{CH}=\text{CH}-$.

Picrate, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_7$: Obtenu de l'alcool absolu avec un excès de 5 % d'acide picrique. Rdt = 81 %

F = 116-116,5°. Litt. (86) : F = 116,5-117°.

Analyse : acide picrique % calc. : 62,20 ; tr. : 62,26.

b) Diméthylamino-1 octadiène-5,7 forme trans, 14 k=7 j :

Propriétés physiques et spectroscopiques en accord avec celles d'un échantillon authentique.

Picrate : (de l'alcool éthylique)

F = 78-78,5°. (inchangé en mélange)

c) Diméthylamino-1 octadiène-4,6 forme trans, trans, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$, 5 k :

$\text{Eb}_{13} = 83,5-84^\circ$; $n_D^{21,5} = 1,4730$, $d_4^{21,5} = 0,8084$

R.M. : calc. : 51,39 ; tr. : 53,58

Analyse : N % calc. : 9,14 ; tr. : 9,01

Indice d'hydrogène : calc. : 292,6 ; tr. : 288,1

I.R. : 1632 (tf), 987 cm^{-1} (TF) en accord avec (90) pour une structure trans, trans.

R.M.N. (CCl_4) : 1,3 à 1,95 ppm, massif (avec doublet centré à 1,72 ppm) d'intensité 5 : CH_2 en 2 et CH_3 allylique

1,95 à 2,45 ppm, massif (avec singulet à 2,12 ppm) d'intensité

10 : $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et CH_2 allylique

5,2 à 6,3 ppm, multiplet d'intensité 4 : $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$

Iodométhylate, $C_{11}H_{22}IN$: Obtenu de l'acétate d'éthyle avec un rendement quantitatif.

F_{inst.} = 118-119°.

Analyse : I % calc. : 42,99 ; tr. : 42,66

d) Esters acétiques d'aminoalcools, 9 k, 10 k et 15 k, $C_{12}H_{23}NO_2$

Eb₁₁ = 118-119° ; n_D²⁰ = 1,4482.

Analyse : N % calc. : 6,57 ; tr. : 6,56.

I.R. : 1738 cm⁻¹ (TF) : ν C=O ; 1670 cm⁻¹ (tf) : ν C=C ; 1242 cm⁻¹ (TF) : ν C-O des acétates et à 965 cm⁻¹ (F) : δ -CH=CH- trans.

Après saponification par la potasse alcoolique :

Eb_{12-12,5} = 122,5° ; n_D²³ = 1,4629

Analyse, $C_{10}H_{21}NO$: N % calc. : 8,18 ; tr. : 8,12

Indice d'hydrogène : calc. : 130,9 ; tr. : 130,3 (Ni de Raney, EtOH).

On détecte en CPV 3 constituants ayant les mêmes temps de rétention que les aminoalcools obtenus par saponification, puis hydrogénation des produits de pyrolyse de l'acétate de diméthyl-1,1 (cis propène-1" yl)-2 pipéridinium.

I.R. : 3350 (TF), 1670 (tf) et 965 cm⁻¹ (TF).

R.M.N. (CCl₄) : complexe. On retrouve en particulier le doublet à 1,1 ppm que l'on avait attribué au CH₃ en 1 du diméthylamino-8 octène-3 ol-2, provenant de la saponification de 15 k.

III- DÉCOMPOSITION DE L'HYDROXYDE ET DES SELS DE DIMÉTHYL-1,1 VINYL-2 PIPÉRIDINIUM - SYNTHÈSE ET DÉCOMPOSITION DE L'HYDROXYDE DE DIMÉTHYL-1,1 ÉTHYL-2 TÉTRAHYDRO-1,2,3,6 PYRIDINIUM.

A) - DÉCOMPOSITION DE L'HYDROXYDE ET DES SELS DE DIMÉTHYL-1,1 VINYL-2 PIPÉRIDINIUM.

1) - DÉCOMPOSITION DE L'HYDROXYDE DE DIMÉTHYL-1,1 VINYL-2 PIPÉRIDINIUM 4 i

Composition du pyrolysat p. 98.

a) Méthyl-1 vinyl-2 pipéridine, 8 i :

Caractérisée en CPV par comparaison avec un échantillon provenant de la pyrolyse du chlorure de diméthyl-1,1 vinyl-2 pipéridinium.

b) Diméthylamino-3 heptadiène-4,6 forme cis, $C_9H_{17}N$, 18 i :

$Eb_{105} = 99-99,5^\circ$; $n_D^{23} = 1,4687$, $d_4^{23} = 0,804$

R.M. : calc. : 46,77 ; tr. : 48,20

Analyse : C % calc. : 77,63 ; tr. : 76,95

H % calc. : 12,31 ; tr. : 12,18

N % calc. : 10,06 ; tr. : 9,97

Indice d'hydrogène : calc. : 322 ; tr. : 311 (Ni de Raney, EtOH). Le produit hydrogéné a même temps de rétention en CPV que le diméthylamino-3 heptane de synthèse.

I.R. : 3090 (tf), 1810 (f), 1637 (f), 1590 (f), 996 (TF), 962 (f) : probablement présence d'un peu d'isomère trans, 902 (TF) et 660 cm^{-1} (TF).

R.M.N. (CCl_4) : 0,86 ppm, triplet d'intensité 3 : CH_3 en 1

1,12 à 1,71 ppm, multiplet d'intensité 2 : CH_2 en 2

2,17 ppm, singulet d'intensité 6 : $-N(CH_3)_2$

2,78 à 3,3 ppm, massif d'intensité 1 : CH en 3

4,96 à 5,67 ppm, multiplet d'intensité 3 : protons vinyliques en 7 et 4

5,94 à 7 ppm, multiplet d'intensité 2 : protons vinyliques en 5 et 6

Picrate, $C_{15}H_{20}N_4O_7$: Obtenu de l'alcool absolu avec 95 % de la théorie d'acide picrique (Rdt = 86,7 %).

F = 109,7-109,9°

Analyse : N basique % calc. : 3,80 ; tr. : 3,77

c) Heptène-6 one-3, $C_7H_{12}O$, 19 i :

Hydrogénation : On hydrogène 0,3055 g de produit (mélange de 19 i et d'aminodiènes) dans le cyclohexane sur Pd/C à 10 %. Par CPV on décèle, par comparaison avec des échantillons authentiques : le diméthylamino-3 heptane, puis le diméthylamino-1 heptane et enfin l'heptanone-3.

Heptène-6 one-3: (isolée par CPVP).

$n_D^{23} = 1,4254$. Litt. (102) : $n_D^{18,3} = 1,4254$

I.R. : 3115 (f), 1830 (tf), 1715 (TF), 1645 (F), 997 (F) et 912 cm^{-1} (TF).

R.M.N. (CCl_4) : 1,03 ppm, triplet d'intensité 3 : CH_3 en 1

2,12 à 2,72 ppm, multiplet d'intensité 6 : CH_2 en 2, 4 et 5

4,8 à 5,3 ppm, multiplet d'intensité 2 : $\text{CH}_2=$

5,45 à 6,1 ppm, multiplet d'intensité 1 : $-\text{CH}=-$

d) Mélange de diméthylamino-1 heptadiène-4,6 forme trans, 5 i et de diméthylamino-1 heptadiène-4,5, 16 i, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$:

CPV : Un seul pic symétrique sur Carbowax 20 M/potasse (pic non dédoublable sur d'autres phases stationnaires) de même temps de rétention qu'un échantillon de diméthylamino-1 heptadiène-4,6 de structure certaine.

CCM : Un seul spot sur silicagel ou alumine.

$\text{Eb}_{92} = 107^\circ$; $n_D^{23} = 1,4619$, $d_4^{23} = 0,797$

R.M. : calc. : 46,77 ; tr. : 48,02

Analyse : C % calc. : 77,63 ; tr. : 77,75

H % calc. : 12,31 ; tr. : 12,19

N % calc. : 10,06 ; tr. : 10,03

Indice d'hydrogène : calc. : 322,0 ; tr. : 326,5 (Pd/C à 10 %, cyclohexane). Le produit hydrogéné est identique en CPV au diméthylamino-1 heptane

Iodométhylate : (du produit hydrogéné)

$F_{inst.} = 143-143,5^\circ$ (inchangé en mélange avec un échantillon authentique).

I.R. : Vibrations dues au diméthylamino-1 heptadiène-4,6 5 i :

3100 (tf), 1800 (tf), 1652 (f), 1604 (f), 1000 (F), 948 (f) et 894 cm^{-1} (F).

Vibration due diméthylamino-1 heptadiène-4,5 16 i : 1970 cm^{-1} (F).

R.M.N. (CCl_4) : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 5 i et

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 16 i.

1,3 à 1,9 ppm, multiplet d'intensité 4 : CH_2 en 2 de 5 i et CH_3 en 7 de 16 i

2 à 2,4 ppm, avec singulet à 2,16 ppm, d'intensité 10 : CH_2 en 3 des 2 isomères et $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ des 2 isomères

4,77 à 6,4 ppm, multiplet d'intensité 3 : protons vinyliques de 5 i et protons alléniques de 16 i.

Le premier ou le troisième groupe de protons permet de calculer les proportions respectives des 2 constituants (environ 33 % de 5 i et 67 % de 16 i).

Caractérisation chimique du diméthylamino-1 heptadiène-4,5 16 i :

Hydratation du mélange 5 i et 16 i (selon (100)) :

A 1,75 g de mélange on ajoute en refroidissant, 11,5 cm³ d'acide sulfurique à 80 %. On continue l'agitation 25 mn après l'addition de l'acide. On neutralise et relargue par une solution concentrée de carbonate de potassium. On récupère par extraction et distillation 0,15 g de produit.

Diméthylamino-7 heptanone-3 : Elle a été préparée par (85).

I.R. : 1720 cm⁻¹(TF).

Réduction de la *diméthylamino-7 heptanone-3* :

Par réduction de 0,15 g d'aminocétone en présence de 0,2 g d'hydrure double d'aluminium et de lithium, dans les conditions habituelles, on récupère par distillation 0,1 g de produit brut.

Diméthylamino-7 heptanol-3 :

Il a été préparé par (85).

CPV : Même temps de rétention qu'un échantillon de synthèse.

I.R. : Son spectre est superposable avec celui d'un échantillon de synthèse.

Chloroaurate :

F = 54-55° (inchangé en mélange).

Synthèse du diméthylamino-7 heptanol-3, 13 a :

Obtenu avec un rendement de 96 %, par hydrogénation catalytique, sur Pd/C à 10 %, dans l'alcool absolu, du diméthylamino-7 hydroxy-3 heptène-5 forme cis ; ce dernier a été synthétisé pour la préparation du bromure de diméthyl-1,1 éthyl-2 tétrahydro-1,2,3,6 pyridinium 4 n.

Diméthylamino-7 heptanol-3, C₉H₂₁NO :

Eb₁₂ = 109-110° ; n_D²³ = 1,4478. Litt. (85) : Eb₁₁ = 108,5-109°.

Analyse : N % calc. : 8,80 ; tr. : 8,78

R.M.N. (CCl₄) : En accord avec (85).

Chloroaurate : Cristallise de l'eau avec un rendement de 64,4 %.

F = 54,5-55° (inchangé en mélange avec l'échantillon provenant de la réduction de la diméthylamino-7 heptanone-3).

e) *Diméthylamino-1 heptadiène-2,4 forme cis, trans, 17 i* :

Eb₁₀₀ = 111-111,5° ; n_D²³ = 1,4746, d₄²³ = 0,798

R.M. : calc. : 46,77 ; tr. : 49,09

Analyse : N % calc. : 10,06 ; tr. : 10,03

Indice d'hydrogène : (sur un mélange de 5 i, 16 i et 17 i)

calc. : 322 ; tr. : 326,5. Le produit hydrogéné ne donne qu'un seul pic en CPV de même temps de rétention que le diméthylamino-1 heptane.

I.R. : 1653 (f), 982 (F), 960 (F), 943 (F) et 720 cm⁻¹(TF).

R.M.N. (CCl₄) : 1 ppm, triplet d'intensité 3 : CH₃ en 7

1,85 à 2,45 ppm, massif (avec singulet à 2,17 ppm) d'intensité 8 :
-N(CH₃)₂ et CH₂ en 6

2,97 ppm, doublet (J = 6,75 cps) d'intensité 2 : CH₂ en 1

5,1 à 6,62 ppm, multiplet d'intensité 4 : protons vinyliques.

Picrate, C₁₅H₂₀N₄O₇ : Obtenu de l'alcool absolu avec un excès de 5 % d'acide picrique (Rdt = 91,5 %).

F = 100,6-100,7°.

Analyse : N basique % calc. : 3,80 ; tr. : 3,81

Structure de l'hydroxyde de diméthyl-1,1 vinyl-2 pipéridinium avant décomposition :

Un échantillon de chlorure de diméthyl-1,1 vinyl-2 pipéridinium est transformé en hydroxyde correspondant par action de l'hydroxyde d'argent. La base recueillie après filtration du chlorure d'argent est salifiée par l'acide chlorhydrique jusqu'à pH 2. Le chlorure d'ammonium quaternaire récupéré après évaporation à sec, a un spectre de RMN identique à celui du produit de départ.

R.M.N. du chlorure de diméthyl-1,1 vinyl-2 pipéridinium : (spectre effectué dans l'eau lourde avec comme référence interne le sel de sodium de l'acide (triméthylsilyl)-3 propane sulfonique).

- 1,4 à 2,2 ppm, massif d'intensité 6 : CH₂ en 3, 4 et 5
- 2,98 ppm, singulet d'intensité 3 : -N-CH₃ axial
- 3,09 ppm, singulet d'intensité 3 : -N-CH₃ équatorial
- 3,2 à 3,6 ppm, massif d'intensité 2 : CH₂ en 6
- 3,65 à 4,1 ppm, massif d'intensité 1 : CH en 2
- 5,4 à 6,35 ppm, multiplet d'intensité 3 : CH₂=CH-

Après concentration, l'hydroxyde se décompose doucement dès 30°, le pyrolysate obtenu a la même composition que celui provenant d'une décomposition complète. L'hydroxyde restant est transformé en chlorure qui est identique (RMN) au chlorure de diméthyl-1,1 vinyl-2 pipéridinium initial.

2) - DECOMPOSITION DU CHLORURE DE DIMETHYL-1,1 VINYL-2 PIPERIDINIUM, 4 i :

Composition du pyrolysate p. 98.

Méthyl-1 vinyl-2 pipéridine, C₈H₁₅N, 8 i :

Eb₁₅₅ = 96-97° ; n_D²³ = 1,4547, d₄²³ = 0,8356. Litt. (101) : Eb₄₀ = 59-59,6°.

R.M. : calc. : 40,42 ; tr. : 40,63

Indice d'hydrogène : (sur un échantillon renfermant un peu de 5 i)

calc. : 179,0 ; tr. : 188,6. Dans le produit hydrogéné on caractérise en CPV la méthyl-1 éthyl-2 pipéridine et le diméthylamino-1 heptane.

Analyse : N % calc. : 11,19 ; tr. : 11,14

I.R. : 3090 (f), 1826 (tf), 1642 (F), 992 (F) et 910 cm⁻¹(TF).

R.M.N. (CCl₄) : 1,2 à 1,8 ppm, massif d'intensité 6 : CH₂ en 3, 4 et 5

1,85 à 2,5 ppm, massif (avec singulet à 2,11 ppm) d'intensité 5 :
-N-CH₃ et CH₂ en 6

2,5 à 2,9 ppm, massif d'intensité 1 : CH en 2

4,8 à 5,3 ppm, multiplet d'intensité 2 : CH₂=

5,35 à 6,05 ppm, multiplet d'intensité 1 : -CH=

Picrate, C₁₄H₁₈N₄O₇ : Obtenu de l'alcool éthylique avec 95 % de la théorie d'acide picrique (Rdt = 85 %).

F = 150,8-151°. Litt. (101) : F = 150-151°.

Analyse : N basique % calc. : 3,95 ; tr. : 3,97

Diméthylamino-1 heptadiène-4,6 forme trans, 5 i :

Par hydrogénation il donne du diméthylamino-1 heptane.

I.R. : (sur un échantillon isolé à l'état pur par CPVP). 3100 (f), 1800 (f), 1653 (F), 1605 (F), 1000 (TF), 948 (F) et 895 cm^{-1} (TF). Le spectre est identique à celui du diméthylamino-1 octadiène-5,7 provenant de la pyrolyse de l'hydroxyde 4 i.

3) - DECOMPOSITION DE L'ACETATE DE DIMETHYL-1,1 VINYL-2 PIPERIDINIUM, 4 i

Composition du pyrolysat p. 98 .

Méthyl-1 vinyl-2 pipéridine, 8 i :

Caractérisée en CPV par comparaison avec un échantillon provenant de la décomposition du chlorure de diméthyl-1,1 vinyl-2 pipéridinium.

Diméthylamino-1 heptadiène-4,6 forme trans, 5 i :

I.R. : (sur un échantillon isolé à l'état pur par CPVP). Spectre superposable à celui de l'échantillon provenant de la pyrolyse du chlorure.

Esters acétiques d'aminoalcools, $C_{11}H_{21}NO_2$:

Analyse : N % calc. : 7,03 ; tr. : 7,13

I.R. : 1722 cm^{-1} (TF).

B) - SYNTHESE ET DECOMPOSITION DE L'HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 ETHYL-2 TETRAHYDRO-1,2,3,6 PYRIDINIUM.

1) - SYNTHESE DU BROMURE DE DIMETHYL-1,1 ETHYL-2 TETRAHYDRO-1,2,3,6 PYRIDINIUM, 4n

Hydroxy-3 hexyne-5, $C_6H_{10}O$:

Il a été obtenu avec un rendement de 78,3 % par condensation du magnésien du bromure de propargyle et de l'aldéhyde propylique, en utilisant le mode opératoire décrit précédemment.

$Eb_{90} = 82^\circ$; $n_D^{23} = 1,4433$. Litt. (50, 103 et 104).

Diméthylamino-7 hydroxy-3 heptyne-5 :

Obtenu par réaction de Mannich entre l'hydroxy-3 hexyne-5, le trioxyméthylène et la diméthylamine (Rdt = 97,5 %).

Diméthylamino-7 hydroxy-3 heptyne-5, $C_9H_{17}NO$:

$Eb_{13} = 117^\circ$; $n_D^{23} = 1,4681$, $d_4^{23} = 0,9136$

R.M. : calc. : 47,225 ; tr. : 47,24

Analyse : N % calc. : 9,02 ; tr. : 9,08

Indice d'hydrogène : 288,8 ; tr. : 297,9

I.R. : 3300 (TF), 2260 cm^{-1} (tf).

R.M.N. (CCl_4) : 0,93 ppm, triplet d'intensité 3 : CH_3 en 1

1,2 à 1,86 ppm, multiplet d'intensité 2 : CH_2 en 2

1,95 à 2,5 ppm, massif (avec singulet à 2,22 ppm) d'intensité 8 :
 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et CH_2 en 4

3,17 ppm, triplet de faible constante de couplage et d'intensité
2 : CH_2 en 7

3,22 à 3,82 ppm, multiplet d'intensité 1 : CH en 3

4,84 ppm, singulet (échangeable par l'eau lourde) d'intensité 1 : OH

Diméthylamino-7 hydroxy-3 heptène-5 forme cis, :

Par hydrogénation catalytique du diméthylamino-1 hydroxy-3 heptyne-5 sur palladium de Lindlar, dans l'alcool absolu et en présence de pyridine (Rdt = 98,5 %).

Diméthylamino-7 hydroxy-3 heptène-5 forme cis, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}$:

$\text{Eb}_{11} = 104^\circ$; $n_D^{23} = 1,4626$, $d_4^{23} = 0,886$

R.M. : calc. : 48,76 ; tr. : 48,85

Analyse : N % calc. : 8,91 ; tr. : 8,94

Indice d'hydrogène : calc. : 142,6 ; tr. : 148,2

I.R. : 1658 (tf) et 712 cm^{-1} (F).

R.M.N. (CCl_4) : 0,91 ppm, triplet d'intensité 3 : CH_3 en 1

1,14 à 1,63 ppm, multiplet d'intensité 2 : CH_2 en 2

1,95 à 2,4 ppm, massif (avec singulet à 2,18 ppm) d'intensité : 8
 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et CH_2 en 4

2,9 ppm, doublet d'intensité 2 : CH_2 en 7

3,2 à 3,6 ppm, multiplet d'intensité 1 : CH en 3

4,75 ppm, singulet (échangeable par l'eau lourde) d'intensité 1 :
OH

centré à 5,65 ppm, multiplet d'intensité 2 : $-\text{CH}=\text{CH}-$

Bromure de diméthyl-1,1 éthyl-2 tétrahydro-1,2,3,6 pyridinium, 4 n :

Par action d'HBr sec à 50-55° sur le diméthylamino-7 hydroxy-3 heptène-5 forme cis et cyclisation de Gabriel selon le mode opératoire décrit dans le premier chapitre. A partir de 15,7 g (0,1 mole) d'aminoalcool éthylénique, on obtient 20 g de bromure d'ammonium quaternaire (Rdt = 91 %).

Bromure de diméthyl-1,1 éthyl-2 tétrahydro-1,2,3,6 pyridinium, $C_9H_{18}BrN$:

$F_{inst.} = 173,5-174,5^\circ$ (recristallisé du mélange alcool absolu, acétate d'éthyle).

Analyse : C % calc. : 49,10 ; tr. : 47,93

H % calc. : 8,24 ; tr. : 8,12

Br % calc. : 36,30 ; tr. : 35,85

N % calc. : 6,36 ; tr. : 6,29

R.M.N. (D_2O , référence interne : sel de sodium de l'acide (triméthylsilyl)-3 propane sulfonique).

0,98 ppm, triplet d'intensité 3 : CH_3 en 2"

1,3 à 2,8 ppm, massif d'intensité 4 : CH_2 en 1" et CH_2 en 3

3,02 ppm, singulet d'intensité 3 : $-N-CH_3$ axial

3,2 ppm, singulet d'intensité 3 : $-N-CH_3$ équatorial

3,25 à 3,8 ppm, multiplet d'intensité 1 : CH en 2

3,97 ppm, massif d'intensité 2 : CH_2 en 6

5,5 à 6,25 ppm, massif d'intensité 2 : $-CH = CH-$

2) - DECOMPOSITION DE L'HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 ETHYL-2 TETRAHYDRO-1,2,3,6 PYRIDINIUM, 4 n

8 g (0,0363 mole) de bromure de diméthyl-1,1 éthyl-2 tétrahydro-1,2,3,6 pyridinium sont transformés en base quaternaire par action de l'hydroxyde d'argent. Après concentration de la solution aqueuse, l'hydroxyde de diméthyl-1,1 éthyl-2 tétrahydro-1,2,3,6 pyridinium se décompose vers 100° ; les produits sont distillés sous pression partielle dès leur formation. Après traitement on récupère 3,9 g de distillat (Rdt = 77 %). Par CPV on détecte 2 constituants principaux dont les temps de rétention sont les mêmes que ceux de 17 i et 18 i provenant de la pyrolyse de l'hydroxyde de diméthyl-1,1 vinyl-2 pipéridinium.

Diméthylamino-3 heptadiène-4,6 forme cis, 18 i :

Les spectres IR et RMN d'un échantillon isolé à l'état pur par CPVP sont identiques à ceux que fournit le produit 18 i provenant de la décomposition de l'hydroxyde de diméthyl-1,1 vinyl-2 pipéridinium.

Diméthylamino-1 heptadiène-2,4 forme cis, trans, 17 i :

Isolé à l'état pur par CPVP ; $n_D^{23} = 1,4747$ (identique à celui d'un échantillon provenant de la décomposition de l'hydroxyde 4 i. Les spectres IR et RMN sont également identiques à ceux de 17 i.

Picrate :

F = 100,5-101° (inchangé en mélange).

CONCLUSION



Les hydroxydes de diméthyl-1,1 pipéridiniums substitués en 2, se décomposent principalement par réaction d'élimination. Celle-ci conduit surtout au clivage de la liaison $C^2 \rightarrow N^+$ plus polarisée que la liaison $C^6 \rightarrow N^+$. L'hydrogène équatorial en 3 est particulièrement propice à une trans β élimination lorsque le substituant est un radical alcoyle. Les hydrogènes acides sur la chaîne latérale, en β par rapport à l'azote ou leurs vinylogues en δ , sont plus facilement éliminés que les hydrogènes portés par les carbones 3 ou 5 du cycle.

La pyrolyse des hydroxydes de diméthyl-1,1 alcényl-2 pipéridiniums constitue une méthode de préparation d'aminoalcadiènes dans les cas où elle ne fournit qu'un seul isomère.

Les chlorures et les acétates de N-diméthyl pipéridiniums α -substitués se décomposent surtout par une réaction de substitution d'un radical méthyle porté par l'azote avec formation des N-méthyl pipéridines correspondantes. La conformation "chaise" du pipéridinium est peu favorable à l'ouverture du cycle par une réaction de substitution nucléophile sur les carbones 2 ou 6.

BIBLIOGRAPHIE

--000000--

- 1) C. GLACET , Bull. Soc. chim., 1953, p. 1056.
- 2) C. GLACET et A. GAUMETON, Bull. Soc. chim., 1955, p. 224.
- 3) C. GLACET et A. GAUMETON, C.R. Acad. Sci., 1955, 241, 208.
- 4) C. GLACET et A. GAUMETON, Bull. Soc. chim., 1956, p. 1425.
- 5) J. FICINI et H. NORMANT, Bull. Soc. chim., 1957, p. 1454.
- 6) C. GLACET et R. COUPE, C.R. Acad. Sci., 1958, 247, 476.
- 7) A. GAUMETON et C. GLACET, Bull. Soc. chim., 1959, p. 1501.
- 8) C. GLACET et R. COUPE, Bull. Soc. chim., 1963, p. 2468.
- 9) C. GLACET et E. KOPKA, C.R. Acad. Sci., 1964, 258, 1255.
- 10) C. GLACET et E. KOPKA, C.R. Acad. Sci., 1965, 261, 5528.
- 11) C. GLACET et D. COUTURIER, C.R. Acad. Sci., 1968, 267, 1624.
- 12) J. BROCARD et C. GLACET, C.R. Acad. Sci., 1970, 271, 593.
- 13) D. COUTURIER et C. GLACET, C.R. Acad. Sci., 1970, 270, 2015.
- 14) S. GABRIEL, Ber., 1891, 24, 3233.
- 15) C. GLACET et G. BECUE, C.R. Acad. Sci., série C, 1967, 264, 103.
- 16) J. BROCARD et C. GLACET, Bull. Soc. chim., 1971, p. 1409.
- 17) J.K. BECCONSALL et R.A.Y. JONES, Tetrahedron Letters, 1962, p. 1103.
- 18) J.K. BECCONSALL, R.A.Y. JONES, et J. Mc. KENNA, J. chem. Soc., 1965, p. 1726.
- 19) G.P. SCHIEMENZ, Tetrahedron, 1973, 29, 741.
- 20) H. LINDLAR et R. DUBUIS, Org. Syn., T. 46, 89.
- 21) A. LIPP, Ber., 1900, 33, 3517.
- 22) G.R. CLEMO, G.R. RAMAGE et R. RAPPER, J. chem. Soc., 1932, p. 2959.
- 23) D. LEDNICER et C.R. HAUSER, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 4449.
- 24) R.A. ROBINSON, J. org. chem., 1951, 16, 1911.
- 25) A.W. HOFMANN, Ann. Chem., 1851, 78, 253.
- 26) A.W. HOFMANN, Ann. Chem., 1851, 79, 11.
- 27) C.K. INGOLD, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca, New-York, 1953, chap. VIII p. 419.
- 28) A.C. COPE et E.R. TRUMBELL, Org. Reactions, 1959, 11, 317.
- 29) D.V. BANIHORPE, Elimination Réactions, Elsevier, Amsterdam, 1963.
- 30) J. L. COKE, Selective Organic Transformations, B.S. THYAGARASAN, Wiley - Interscience New-York, 1972, T.2., 269.

- 31) J.V. BRAUN et E. ANTON, Ber., 1931, 64, 2865.
- 32) A.W. HOFMANN, Ber., 1881, 14, 659.
- 33) A. LADENBURG, Ann. Chem., 1888, 247, 1.
- 34) J.V. BRAUN, W. TEUFFERT et K. WEISSBACH, Ann. Chem., 1929, 472, 121.
- 35) J.V. BRAUN, Ber., 1909, 42, 2532.
- 36) C. SCHOTTEN, Ber., 1882, 15, 421.
- 37) C. MANNICH et H. DAVIDSEN, Ber., 1936, 69, 2106.
- 38) J.V. BRAUN et E.R. BUCHMAN, Ber., 1931, 64, 2610.
- 39) B. TCHOUBAR et M. VERRIER, Bull. Soc. chim., 1960, p. 2151.
- 40) J. ANGEL, C.R. Acad. Sci., 1963, 257, 920.
- 41) G. MERLING, Ann. Chem., 1891, 264, 310.
- 42) A.W. HOFMANN, Ber., 1881, 14, 705.
- 43) A. LADENBURG, M. MUGDAN et O. BRZOSTOVICZ, Ann. Chem., 1894, 279, 344.
- 44) M. MUGDAN, Ann. chem., 1897, 298, 131.
- 45) EITARO KITATSUJI, TAKURA HIRATA, EIICHI YOSHII et TAKEO IIDA, Yakugaku Zasshi, 1971, 91, 713.
- 46) C. GLACET et B. HASIAK, C.R. Acad. Sci., Série C, 1967, 264, 1988.
- 47) O. RIOBE, Ann. Chim., 1949, 4, 593
- 48) R. EPSTEIN, M. OLOMUCKI et I. MARSZAK, Bull. Soc. chim., 1953, p. 952.
- 49) L. CROMBIE et A.G. JACKLIN, J. chem. Soc. 1957, p. 1632.
- 50) P. LAUGER, M. PROST et R. CHARLIER, Helv. chim. Acta, 1959, 42, 2379.
- 51) W. HANHART et C.K. INGOLD, J. Chem. Soc., 1927, p. 997.
- 52) J. ANGEL, C.R. Acad. Sci., 1961, 253, 2072.
- 53) J. ANGEL, R. MICHELOT et B. TCHOUBAR, C.R. Acad. Sci. Série C, 1970, 271, 557.
- 54) R. LUKES, O. STROUF et M. FERLES, Chem. Listy., 1956, 50, 1624 ; Chem. Abstr., 1957, 51, 2779^c.
- 55) C. GLACET et J.C. COUTURIER, Bull. Soc. chim., 1962, p. 2101.
- 56) F.F. CASERIO Jr., S.H. PARKER, R. PICCOLINI et J.D. ROBERTS, J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 5507.
- 57) A.C. COPE et D.L. ROSS, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 3854.
- 58) M. AVRAM et G.D. MATEESCU, La spectroscopie Infrarouge et ses applications en Chimie Organique, 1^o édition, Dunod, Paris, 1970, p. 417.
- 59) D. NICHTINGALE et J.R. JANES, J. amer. chem. Soc., 1944, 66, 352.
- 60) W. LANG et W. ZIEGENBEIN, Brevet all., 1965, n^o 1 190 458 ; chem. Abstr., 1965, 63, 2909 g et 2910 a.
- 61) EITARO KITATSUJI, NOBUO MASUDA, EIICHI YOSHII et TAKEO IIDA, Yakugaku Zasshi, 1971, 91, 732.
- 62) D.C. IFFLAND et TEH-FU YEN, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 4180.

- 63) J. KENYON et D.P. YOUNG, J. chem. Soc., 1941, p. 263.
- 64) K. HESS, Ber., 1913, 46, 4104.
- 65) D.G. BOTTIERON et G.P. SHULMAN, J. org. Chem., 1962, 27, 785.
- 66) W.R. KIRNER et G.H. RICHTER, j. amer. chem. Soc., 1929, 51, 2503.
- 67) D. STARR et R.M. HIXON, J. amer. chem. Soc., 1934, 56, 1595.
- 68) M.S. NEWMAN et J.H. WOTIZ, J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 1292.
- 69) M. OLOMUCKI, Ann. Chim., 1960, série 13, 5, 845.
- 70) K.N. CAMPBELL, F.C. FATORA Jr. et B.K. CAMPBELL, J. org. Chem., 1959, 17, 1141.
- 71) H.T. CLARCKE, J. chem. Soc., 1913, p. 1689.
- 72) J.V. BRAUN, Ann. Chem., 1911, 382, 1.
- 73) M. TUOT, C.R. Acad. Sci., 1941, 202, 1339.
- 74) M. TUOT, Bull. Soc. chim., 1946, p. 366.
- 75) S.A. VARTANYAN, M.R. BARKHUDARYAN et Sh.O. BADANYAN, J. Org. Chem. (U.R.S.S.), 1967, 3, 1919.
- 76) L. CROMBIE, J. chem. Soc., 1952, p. 2997.
- 77) J. FICINI, Bull. Soc. chim., 1956, p. 123.
- 78) M. KITA, J. org. Chem., 1957, 22, 436.
- 79) G.L. COLEMAN et D. CRAIG, Org. Syn. Coll. Voll. II, p. 179.
- 80) V. GRIGNARD et K. ONO, Bull. Soc. chim., 1926, p. 1589.
- 81) A.D. PETROV et E.P. KAPLAN, J. gen. Chem. (U.R.S.S.), 1942, 12, 99 ; Chem. Abstr. 1943, 37, 1983⁹.
- 82) F. KUFFNER, S. SATTLER-DORNBACHER et W. SEIFRIED, Monatsh. Chem., 1962, 93, 469.
- 83) R. LUKES et O. CERVINKA, Chem. Listy, 1957, 51, 2142.
- 84) H. KING et T.S. WORK, J. chem. Soc., 1942, P. 401.
- 85) Z. POLIVKA, V. KUBELKA, N. HOLUBOVA et M. FERLES, Coll. czech. chem. Comm. 1970, 35, 1131.
- 86) R. LUKES et M. CERNY, Coll. czech. chem. Comm., 1959, 24, 1287.
- 87) O. CERVINKA, Coll. czech. chem. Comm., 1961, 26, 673 ; Chem. Abstr., 1961, 55, 15479 c.
- 88) K.H. BUECHEL et F. KORTE, Ber., 1962, 95, 2438.
- 89) H.B. HENBEST, E.R.H. JONES et I.M.S. WALLS, J. chem. Soc., 1949, p. 2696.
- 90) J.L.H. ALLAN, G.D. MEAKINS et M.C. WHITING, J. chem. Soc., 1955, p. 1874.
- 91) C.L. BUNGARDNER, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 4423.
- 92) A.C. COPE, C.L. BUNGARDNER et E.E. SCHWEUZER, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 4729.
- 93) A.C. COPE, J. LAZAR, N. LEBEL et D.L. ROSS, J. org. Soc., 1962, 27, 2627.
- 94) J.V. BRAUN, Ber., 1910, 43, 2837.

- 95) R. GOISE et LE-VAN-THOI, C.R. Acad. Sci., 1950, 230, 210.
96) G. FONTAINE, C. ANDRE, G. JOLIVET et P. MAILLET, Bull. Soc. chim., 1963, p. 1444.
97) T.T. VASIL'EVA, E.M. CHERKASOVA, T.M. KOROLKOVA, E. Ya. BORSOVA,
T.A. KOST et R.V. KOZLENKOVA, Bull. Acad. Sci. U.R.S.S., Div. chem. Sci.,
1970, p. 2654.
98) R. LUKES et M. CERNY, Coll. Czech. chem. Comm., 1959, 24, 3596.
99) M. BOUIS, Ann. Chim., 1928, 9, 402; Chem. Abstr. 1928, 22, 3636.
100) A.V. FEDEROVA et A.A. PETROV, J. gen. Chem. (U.R.S.S.), 1961, 32, 1740.
101) H.L. COHEN et L.M. MINSK, J. Amer. chem. Soc., 1957, 79, 1759.
102) B. HELFERICH, Ber., 1919, 52, 1800.
103) M. BERTRAND, C.R. Acad. Sci., 1957, 244, 1790.
104) A.A. PETROV, Yu. I. PORTRIEVA et G.I. SEMENOV, Zh. Obshch. Khim., 1957, 27,
1175, Chem. Abstr., 1958, 52, 3661.



--00000000--