

50376
1976
54

N° d'ordre : 187

50376
1976
54

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE
pour obtenir le grade de

DOCTEUR INGENIEUR

par

André BENATTAR

**PYROLYSE DE SELS ET HYDROXYDES DE
DIMETHYL-1,1 BENZYL-2 OU ARYL-2 PIPERIDINIUM**



Soutenue le 18 Juin 1976, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury	C. GLACET	Président
	H. SLIWA	Examineur
	B. HASIAK	Examineur
	J. QUIBEL	Membre invité

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

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

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DEHEUVELS,
DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET,
KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE,
MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. LOMBARD.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEIAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DECUYPER Marcel	Géométrie
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Michel	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Biochimie
M.	PARREAU Michel	Analyse
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M.	DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LOUAGE Francis	Electronique
Mlle	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MONTEL Marc	Physique du Solide
M.	PANET Marius	Electrotechnique
M.	RACZY Ladislas	Electronique
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

M.	ADAM Michel	Sciences Economiques
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algebre
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BOSCQ Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie

M.	CARREZ Christian	Informatique
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M.	COULON Jean	Electrotechnique
Mlle	DACHARRY Monique	Géographie
M.	DEBENEST Jean	Sciences Economiques
M.	DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M.	DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M.	DHAINAUT André	Biologie Animale
M.	DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M.	DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M.	DUBOIS Henri	Physique
M.	DUEE Gérard	Géologie Appliquée
M.	DYMENT Arthur	Mécanique
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
Mme	EVARD Micheline	Chimie Appliquée
M.	FONTAINE Jacques-Marie	Electronique
M.	FOURNET Bernard	Biochimie
M.	FROELICH Daniel	Chimie Physique
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GOBLOT Rémi	Algèbre
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GUILLAUME Henri	Sciences Economiques
M.	HECTOR Joseph	Géométrie
M.	HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M.	JOURNAL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mlle	KOSMAN Yvette	Géométrie
M.	KREMBEL Jean	Biochimie
M.	LAURENT François	Automatique
Mlle	LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle	LEGRAND Solange	Algèbre
M.	LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M.	LEROY Yves	Electronique
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M.	LOUCHET Pierre	Sciences de l'Education
M.	MACKE Bruno	Physique
M.	MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M.	MAIZIERES Christian	Automatique
M.	MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M.	MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M.	NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M.	PAQUET Jacques	Géologie Générale
M.	PARSY Fernand	Mécanique
M.	PECQUE Marcel	Chimie Physique
M.	PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M.	PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M.	PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M.	POVY Lucien	Automatique
M.	RICHARD Alain	Biologie
M.	ROGALSKI Marc	Analyse
M.	ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M.	SIMON Michel	Sociologie
M.	SOMME Jean	Géographie
Mlle	SPIK Geneviève	Biochimie
M.	STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M.	STEEN Jean-Pierre	Informatique

M.	THERY Pierre	Electronique
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M.	TREANTON Jean-René	Sociologie
M.	VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M.	VILLETTE Michel	Mécanique
M.	WALLART Francis	Chimie
M.	WERNIER Georges	Informatique
M.	WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme	ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A MON MAITRE,

Le Professeur Charles GLACET

HOMMAGE DE MA PROFONDE GRATITUDE

A MES PARENTS,

A MON EPOUSE,

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 rends hommage à Monsieur le Professeur Charles GIACET dont la grande expérience et les conseils m'ont permis de mener à bien ce travail.

Bruno HASIAK a accepté de me guider tout au long de cette étude. Je lui exprime ici mes sincères remerciements.

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

Je remercie également Monsieur le Professeur SLIWA qui a accepté de faire partie de mon jury.

SOMMAIRE

-0-0-0-0-0-

INTRODUCTION	p 1
PARTIE THEORIQUE	p 2
Préparation des chlorures de diméthyl-1,1 aryl-2 pipéridinium	p 2
Décomposition des sels et hydroxydes de diméthyl-1,1 aryl-2 pipéridinium.....	p 3
Analyse des pyrolysats - Identification des produits	p 8
Interprétation des résultats	p 11
CONCLUSION	p 23
PARTIE EXPERIMENTALE	p 24
BIBLIOGRAPHIE	p 55

INTRODUCTION

-0-0-0-0-0-0-0-

La décomposition des sels et hydroxydes de pipéridinium α substitués a été extensivement étudiée par HASIAK dans son travail de thèse (1).

Au cours de cette étude, il a prouvé l'importance de l'acidité des hydrogènes en β de l'azote sur l'évolution thermique, par réaction d'élimination, des sels et hydroxydes correspondants. Il a également montré l'existence de réactions d'élimination 1,4 lors des pyrolyses d'hydroxydes de N,N diméthyl α -(alcène-1'yl) ou (alcyne-1'yl) pipéridinium ; la conjugaison de l'hydrogène allylique ou propargylique est transmise par vinylogie à la liaison $C_{\alpha}^{+}-N$.

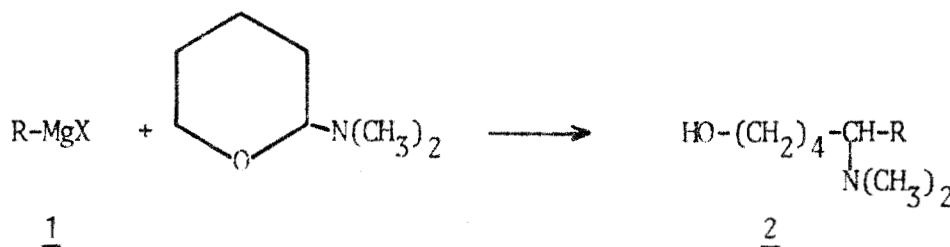
Notre étude, qui porte sur les pyrolyses de sels et hydroxydes de N,N-diméthyl α -aryl pipéridinium, nous a permis de confirmer ces résultats et de mettre en évidence les réactions d'élimination transmises par vinylogie lors des pyrolyses d'hydroxydes de N,N-diméthyl α -(alkylphényl) pipéridinium. Nous avons également proposé un mécanisme expliquant la formation des amines éthyléniques, lors des pyrolyses des chlorures et acétates correspondants.

PARTIE THEORIQUE

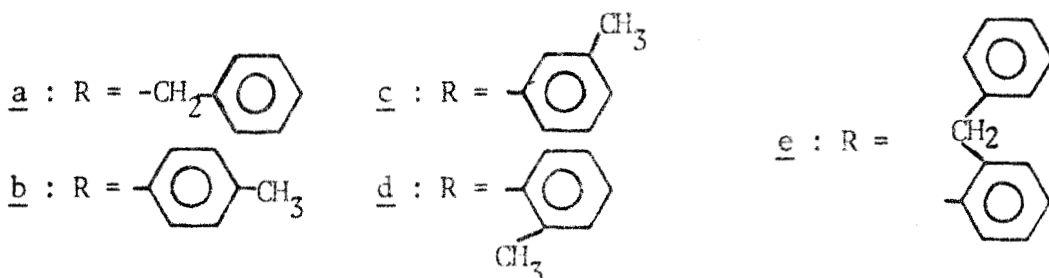
-O-O-O-O-O-O-

I - PREPARATION DES CHLORURES DE DIMETHYL-1,1 ARYL-2 PIPERIDINIUM.1°) SYNTHESE DES AMINOALCOOLS.

La synthèse de GLACET (2) des diméthylamino-5 alcanols-1, par réaction magnésienne à partir de 1'-α-diméthylaminotétrahydropyranne, est bien connue. Elle a été utilisée ici pour obtenir des diméthylamino-5 aryl-5 pentanols-1 2 avec de très bons rendements.



X = Br, Cl

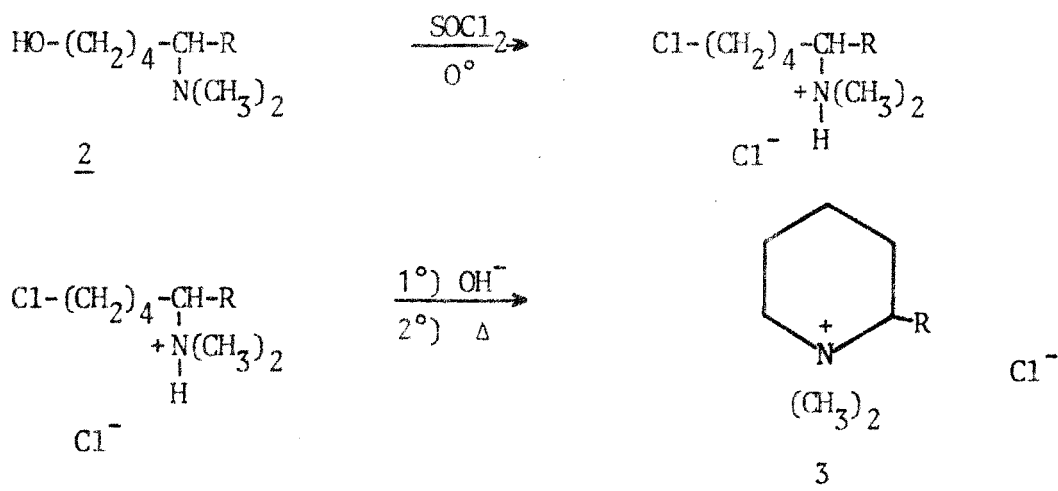


Le magnésien de 1a a été synthétisé par la méthode de GILMAN (3) ; les magnésiens de 1b, 1c, 1d, 1e ont été effectués au reflux du tétrahydrofurane suivant (4).

Les aminoalcools 2, inconnus dans la littérature, sont purs dès le premier tour de distillation. Leur pureté est contrôlée par CPV, lorsque cela est possible, et par dosage protométrique d'azote au moyen d'une solution acétique d'acide perchlorique. Leur caractérisation est complétée par l'étude de leurs spectres IR et RMN.

2°) PREPARATION DES CHLORURES DE PIPERIDINIUM.

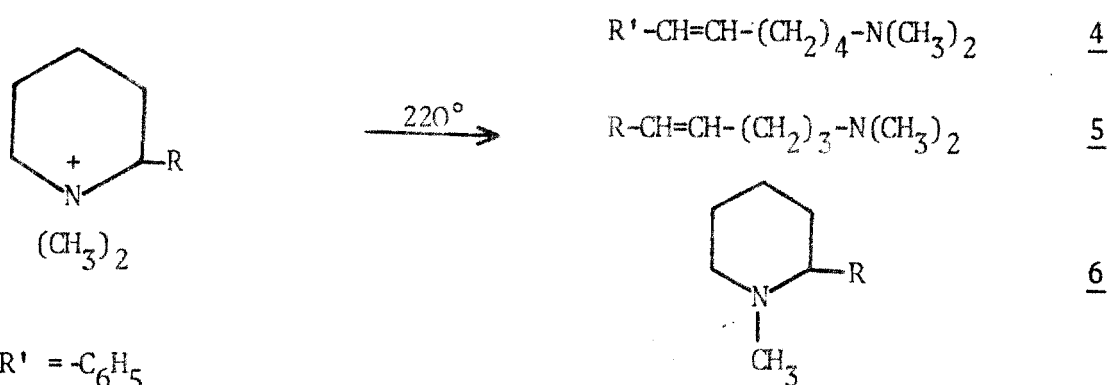
L'action du chlorure de thionyle sur les aminoalcools 2 conduit aisément aux chlorures d'amines C-chlorées. En présence d'un excès de soude, l'amine est libérée de son sel et la cyclisation de GABRIEL (réaction d'HOFMANN intramoléculaire) se produit vers 50-70° pour fournir les sels de pipéridinium α -substitués avec des rendements supérieurs à 85 %.



Les chlorures d'ammonium quaternaires 3 sont thermiquement stables (point de décomposition supérieur à 200°). Leur pureté est contrôlée par dosage potentiométrique de l'ion Cl^- au moyen d'une solution de nitrate d'argent. Leur structure est vérifiée par l'étude de leur spectre RMN.

II - DECOMPOSITION DES SELS ET HYDROXYDES DE DIMETHYL-1,1 ARYL-2 PIPERIDINIUM.1°) DECOMPOSITION DES CHLORURES.

Les chlorures de diméthyl-1,1 aryl-2 pipéridinium sont décomposés vers 200° sous vide partiel, de manière à distiller rapidement les produits de pyrolyse.

a : R = $-CH_2-R'$ c : R = m $-C_6H_4-CH_3$ b : R = p $-C_6H_4-CH_3$ d : o $-C_6H_4-CH_3$ e : R = o $-C_6H_4-CH_2-R'$

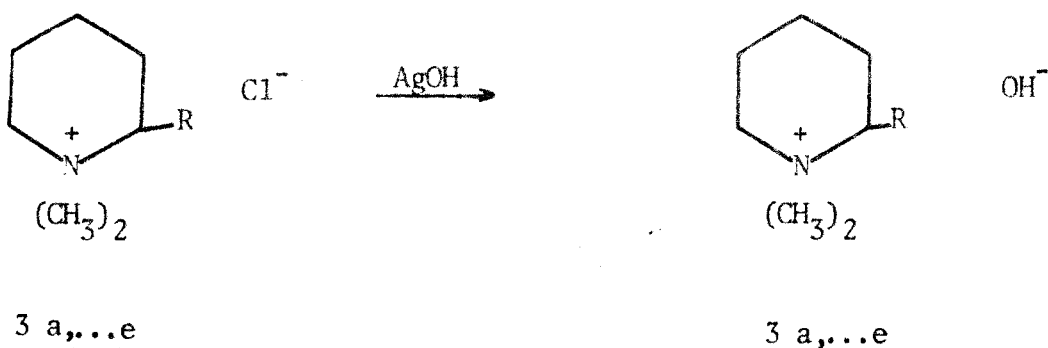
Le rendement et la composition du pyrolysat sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I.

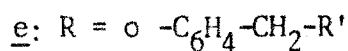
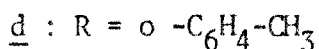
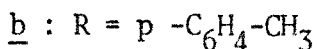
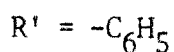
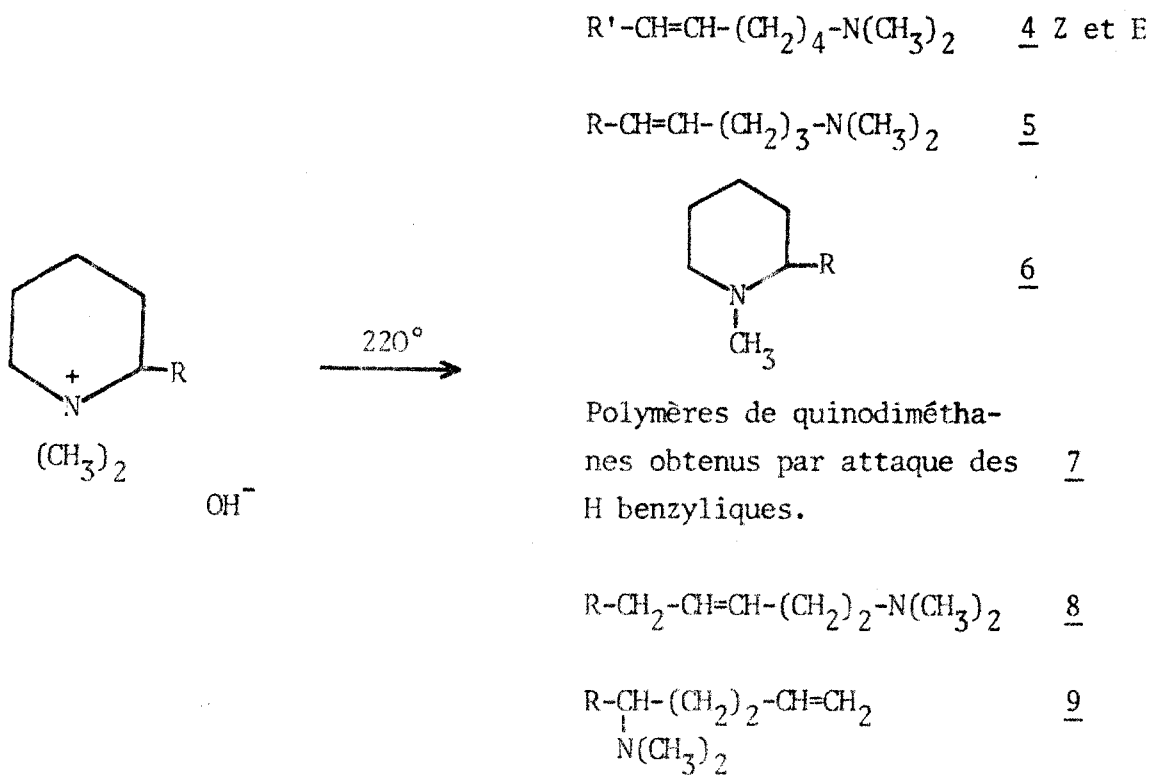
Sels	Rdt %	Composition du pyrolysat (en moles %)			
		4	5	6	Divers
3a	77,5	7,5	-	90	2,5
3b	80,5	-	32	61	7
3c	88,5	-	26,5	73,5	-
3d	86,5	-	63	32	4
3e	83	-	33,5	66,5	-

2°) DECOMPOSITION DES HYDROXYDES.

Les hydroxydes d'ammonium quaternaires sont synthétisés à partir des chlorures par action de AgOH fraîchement préparé.



Ces hydroxydes, stables en solution aqueuse diluée, sont concentrés sous vide partiel et se décomposent alors aisément vers 50-75°. Le pyrolysate est distillé sous vide, et ses constituants sont analysés par CPV.



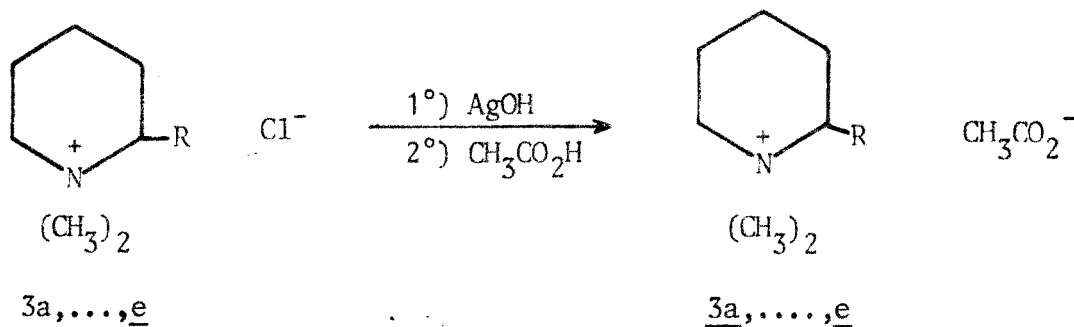
Les résultats des analyses des pyrolysats sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II.

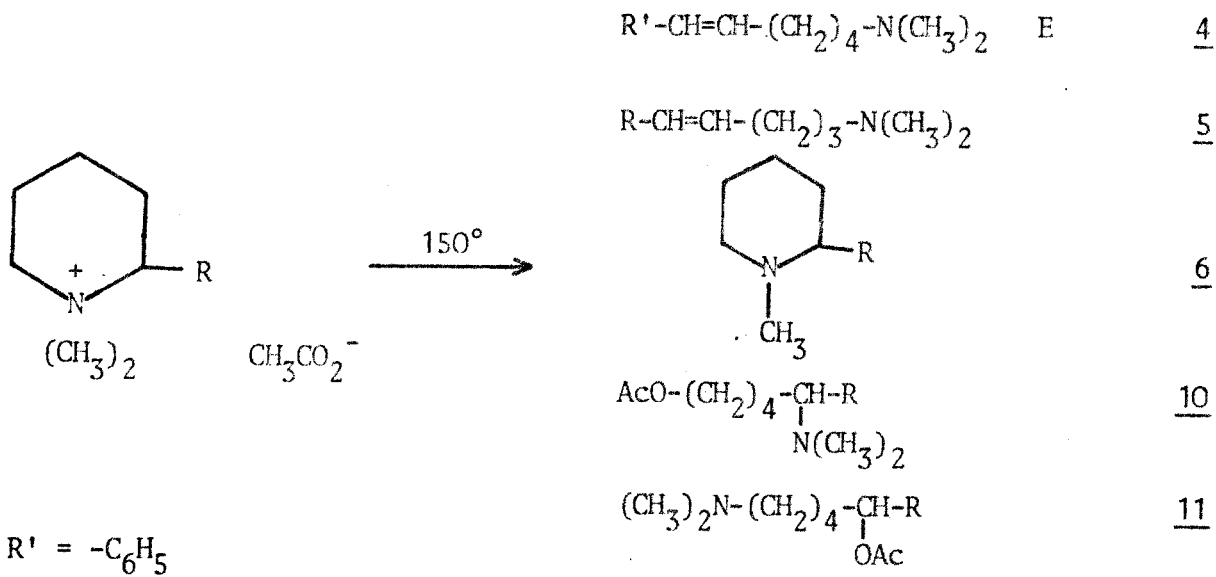
Sels	Rdt %	Composition du pyrolysats (en moles %)							
		4Z	4E	5	6	7	8	9	Divers
3a	88	4,5	95,5	-	-	-	-	-	-
3b	92	-	-	-	-	100	-	-	-
3c	85	-	-	87	1	-	3	9	-
3d	89,5	-	-	23,5	3	67	-	-	6,5
3e	83,5	-	-	45	6	40	-	-	9

3°) DECOMPOSITION DES ACETATES.

Les acétates de pipéridinium sont synthétisés à partir des chlorures correspondants, en passant par l'intermédiaire des hydroxydes d'ammonium quaternaires, qui sont salifiés par l'acide acétique.



Après concentration sous vide partiel, la décomposition se produit vers 150-170° avec d'excellents rendements.



- a : R = $-CH_2-R'$ c : R = m $-C_6H_4-CH_3$ e : R = o $-C_6H_4-CH_2-R'$
b : R = p $-C_6H_4-CH_3$ d : R = o $-C_6H_4-CH_3$

La composition du pyrolysate est donnee par le tableau III.

TABLEAU III.

Sels	Rdt %	Composition du pyrolysate en moles %				
		4	5	6	10	11
3a	85,5	79	-	21	-	-
3b	95	-	37	57		6
3c	89	-	26	63	2,5	8,5
3d	84	-	42	48	1,5	8,5
3e	88	-	30,5	60,5		9

III - ANALYSE DES PYROLYSATS - IDENTIFICATION DES PRODUITS.

1°) PYROLYSE DES CHLORURES.

a) Les pipéridines 6, produits principaux des pyrolyses des chlorures de 3 sont isolées à l'état pur par distillation fractionnée et identifiées par leurs constantes physiques et leurs caractéristiques spectroscopiques (IR, RMN). Les points de fusion des dérivés cristallisés (picrates, iodométhylates) sont en accord avec la littérature pour les composés qui étaient connus : 6a (5, 6, 7, 8), 6b (9), et 6d (6, 10).

β) Les amines éthyléniques 4a E et 5c sont isolées par CPV préparative et identifiées par comparaison (CPV, picrate) avec des échantillons authentiques provenant de la pyrolyse des hydroxydes correspondants.

Les amines 5b, 5e, 5d sont purifiées par plusieurs tours de distillation sur colonne à bande tournante.

Les composés 5 présentent comme caractéristiques communes :

- Une exaltation de la réfraction moléculaire, due à la conjugaison, d'environ deux unités.

- Leurs spectres IR, outre les raies caractéristiques du groupement $N(CH_3)_2$ à 2780 et 2820 cm^{-1} ainsi que celles du noyau disubstitué (région 870-700 cm^{-1}), montrent l'existence d'une liaison éthylénique E, conjuguée avec le noyau aromatique (965 et 1640 cm^{-1}).

- Leurs spectres RMN présentent un massif dans la région 5,50-6,70 ppm, en accord avec la structure styrénique disubstituée en trans (11).

Pour lever toute ambiguïté, les amines 5 ont été synthétisées suivant le schéma de la figure I, inspiré des travaux de COLLINS et DAVIS (12).

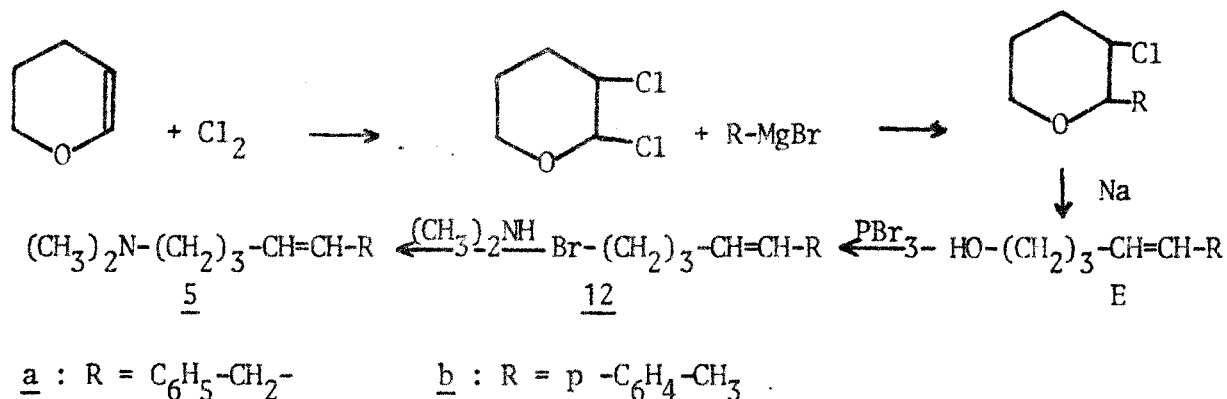
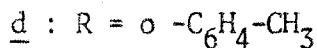
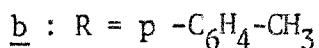
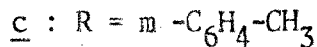
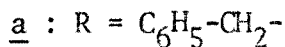
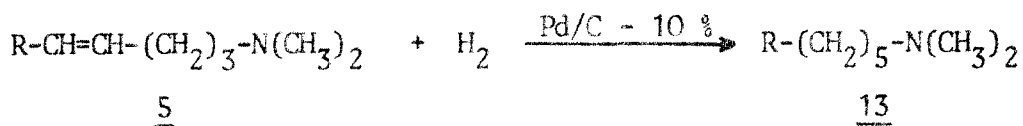


Figure I.

L'hydrogénation des amines 5 conduit aux diméthylamino-1 aryl-5 pentanes 13.



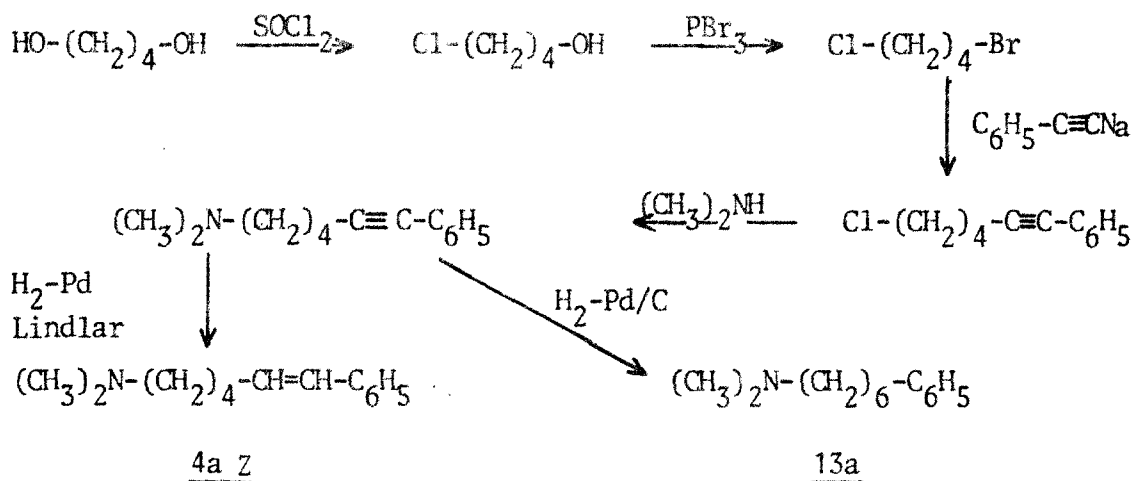
Le point de fusion du picrate de 13d est en accord avec la littérature.

2°) PYROLYSE DES HYDROXYDES.

a) Pyrolyse de l'hydroxyde de 3a.

L'amine éthylénique 4a E est facilement isolée par distillation fractionnée et caractérisée par ses constantes physiques et spectroscopiques. Son hydrogénation conduit au diméthylamino-1 phényl-6 hexane 13a dont le picrate a un point de fusion inchangé en mélange avec un échantillon authentique.

L'amine éthylénique 4a Z est isolée par CPV préparative et identifiée par comparaison (CPV, picrate) avec un échantillon synthétisé suivant :



b) Pyrolyse de l'hydroxyde de 3c

L'amine 5c est isolée du mélange par distillation sur bande

tournante et caractérisée.

Après passage en CPV préparative, on obtient un mélange d'amines 8c et 5c contenant environ 60 % d'amine 8c.

Ce mélange :

- est hydrogéné en un seul composé : le diméthylamino-1 (m tolyl)-5 pentane 13c.
- présente en IR une raie éthylénique E intense à 965 cm^{-1} ; il n'apparaît pas de raie éthylénique Z.
- possède en RMN un triplet centré à 3,25 ppm, correspondant aux protons allyliques et benzyliques, ainsi qu'un multiplet centré à 5,60 ppm correspondant aux protons éthyléniques non conjugués avec le noyau aromatique.

L'amine 9c est isolée par plusieurs tours de distillation sur bande tournante et caractérisée par ses spectres IR et RMN.

γ) Pyrolyse des hydroxydes de 3b, 3d, 3e.

Ces pyrolyses conduisent principalement à des polymères caoutchouteux indistillables. De nombreux auteurs (13, 14, 15) ont étudié la pyrolyse d'hydroxydes de (o ou p méthyl)-benzyl triméthyl ammonium. Tous, dans les conditions opératoires habituelles, aboutissent à des poly p-ou o-xylylènes.

De telles synthèses ont fait l'objet de brevets (14, 15). ERREDE (16) est parvenu à piéger à -80° l'intermédiaire quinodiméthane, et a isolé les adducts de l'o quinodiméthane avec divers diénophiles.

La fraction volatile recueillie au cours de ces pyrolyses est composée des amines 5 et 6. Celles-ci sont identifiées par comparaison (CPV, IR, RMN) avec des échantillons authentiques provenant de la pyrolyse des chlorures correspondants.

3°) PYROLYSE DES ACETATES.

Les amines 5 et 6 sont isolées par distillation sur bande tournante ou par CPV préparative, et caractérisées par comparaison (CPV, picrate) avec des échantillons authentiques provenant de la pyrolyse des chlorures ou des hydroxydes.

Les esters acétiques 10c et 11c ont été saponifiés par la potasse alcoolique pour conduire à un mélange de diméthylamino-5 (m tolyl)-1 pentanol-1 et de diméthylamino-5 (m tolyl)-5 pentanol-1 2c, identifiés par leurs spectres IR et RMN. La composition du mélange, contenant 20 % de 2c, est déduite de l'étude du spectre de RMN.

IV - INTERPRETATION DES RESULTATS.

HASIAK (1) a montré que la pyrolyse des hydroxydes de N,N-diméthyl pipéridinium substitués en 2 conduisait principalement au clivage de la liaison C_2-N^+ plus polarisée que la liaison C_6-N^+ , l'hydrogène équatorial en 3 se prêtant particulièrement à une trans β élimination.

Les hydrogènes en β par rapport à l'azote ou leurs vinylogues en 6, portés par la chaîne latérale, sont plus facilement éliminés que les hydrogènes en 3 ou en 5 lors des pyrolyses d'hydroxydes de diméthyl-1,1 (alcène-1" yl) ou (alcyne-1" yl) pipéridinium.

Les réactifs nucléophiles plus faibles, chlorures et acétates, donnent préférentiellement une réaction de substitution d'un radical méthyle porté par l'azote quaternaire.

1°) PYROLYSE DES SELS ET HYDROXYDES DE N,N-DIMETHYL α -BENZYL PIPERIDINIUM 3a.

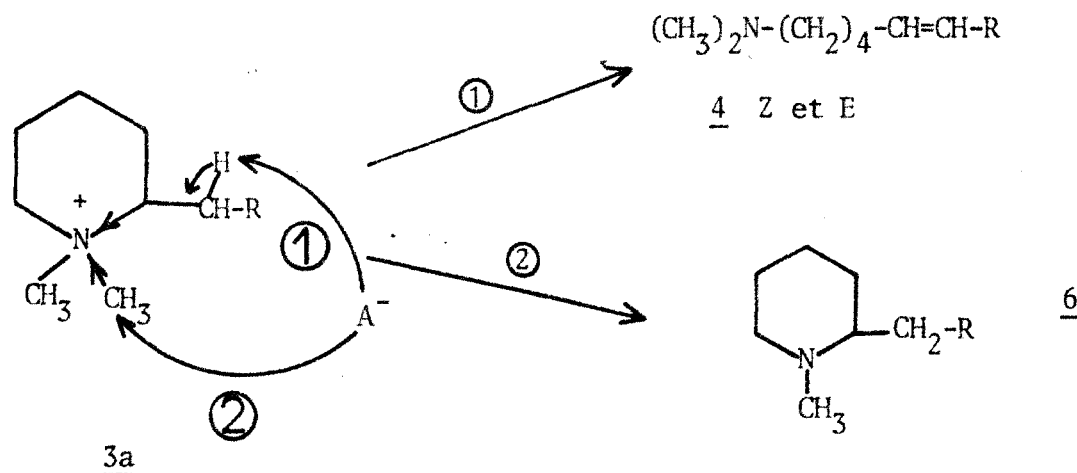


TABLEAU IV.

R \ A	Cl		OH		CH ₃ COO	
	4	6	4E	4Z	4	6
-CH=CH ₂	T = 185° Rdt = 90 %		T = 60° Rdt = 82 %		T = 160° Rdt = 85 %	
	1,5	98,5	100		83,5	16,5
-C ₆ H ₅	T = 200° Rdt = 77,5 %		T = 45° Rdt = 88,5 %		T = 150° Rdt = 85,5 %	
	7,5	90	95,5	4,5	79	21

T = température de la pyrolyse.

Rdt = rendement de la pyrolyse.

a) Pyrolyse du chlorure de 3a.

Nous avons constaté que , malgré l'acidité plus élevée des hydrogènes benzyliques en β de l'azote portés par la chaîne latérale, la pyrolyse du chlorure conduit principalement à une réaction de type SN2 (méthyl-1 benzyl-2 pipéridine).

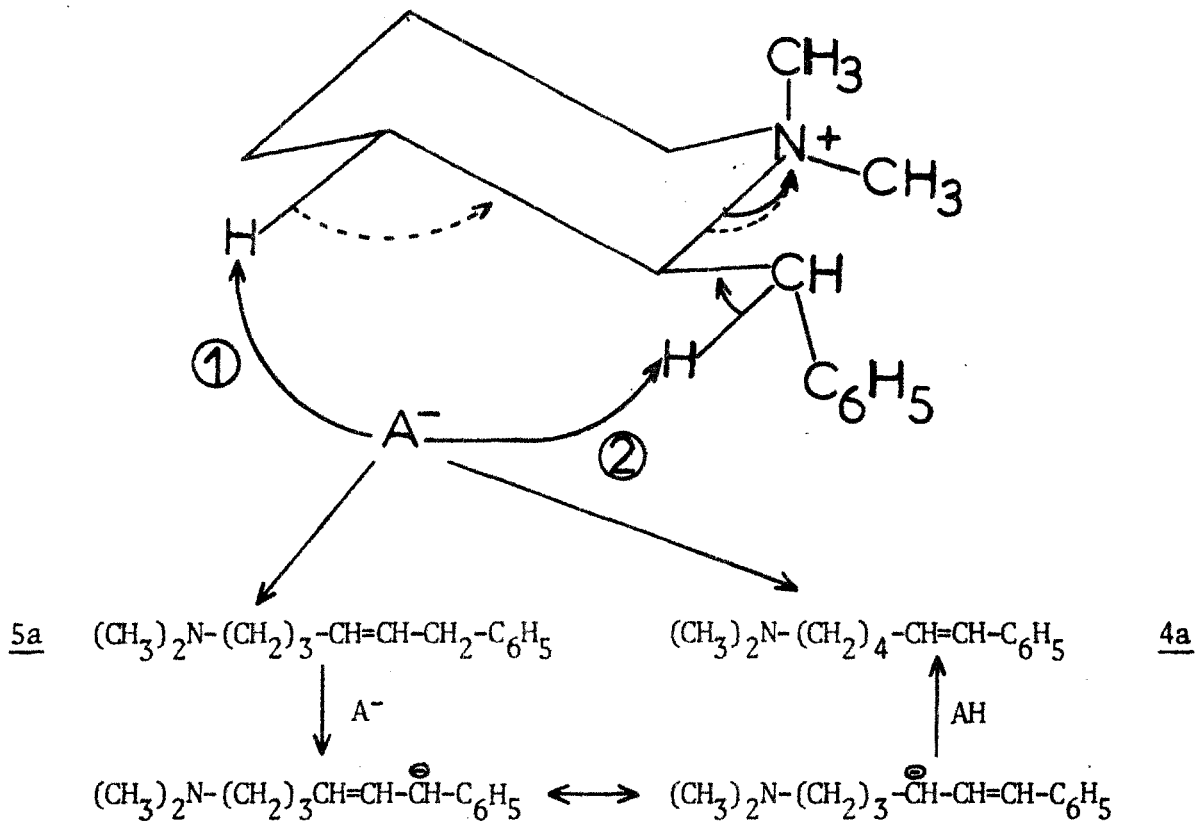
b) Pyrolyse de l'hydroxyde de 3a.

Le produit majoritaire obtenu lors de cette pyrolyse, le diméthylamino-1 phényl-6 hexène-5 E 4a peut provenir de deux attaques différentes du nucléophile se traduisant toutes deux par une élimination:

- soit sur l'un des hydrogènes benzyliques.

- soit sur l'hydrogène équatorial en 3 du cycle, conduisant au diméthylamino-1 phényl-6 hénène-4 5a, qui se transposerait en 4a par l'intermédiaire d'un carbanion formé dans le milieu fortement basique. Cette hypothèse ne peut être retenue ; en effet nous avons synthétisé sélectivement 5a suivant le schéma de la figure I (Page 8 , R = C₆H₅-CH₂-).

Nous avons vérifié que ce produit ne subissait aucune transposition lorsqu'il était placé dans les conditions de pyrolyse de l'hydroxyde ou de l'acétate de pipéridinium 3a.



c) Pyrolyse de l'acétate de 3a :

L'acidité des hydrogènes benzyliques facilite ici l'attaque du nucléophile faible CH_3CO_2^- . La pyrolyse conduit ainsi à un taux d'élimination élevé comparativement aux pyrolyses d'acétates d' α -alkyl pipéridinium (1).

Nous n'avons pas décelé d'esters acétiques d'aminoalcools obtenus par attaque sur les carbones 2 ou 6.

Les résultats de ces pyrolyses sont en accord avec ceux obtenus par HASIAK (1) lors de la pyrolyse des sels et de l'hydroxyde de diméthyl-1,1 allyl-2 pipéridinium (tableau IV).

2°) PYROLYSE DES SELS ET HYDROXYDES DE DIMETHYL-1,1
(ALKYLPHENYL)-2 PIPERIDINIUM 3b, ..., e.

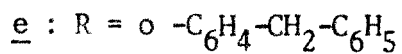
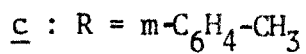
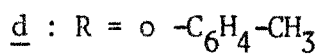
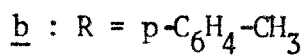
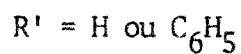
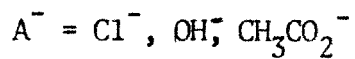
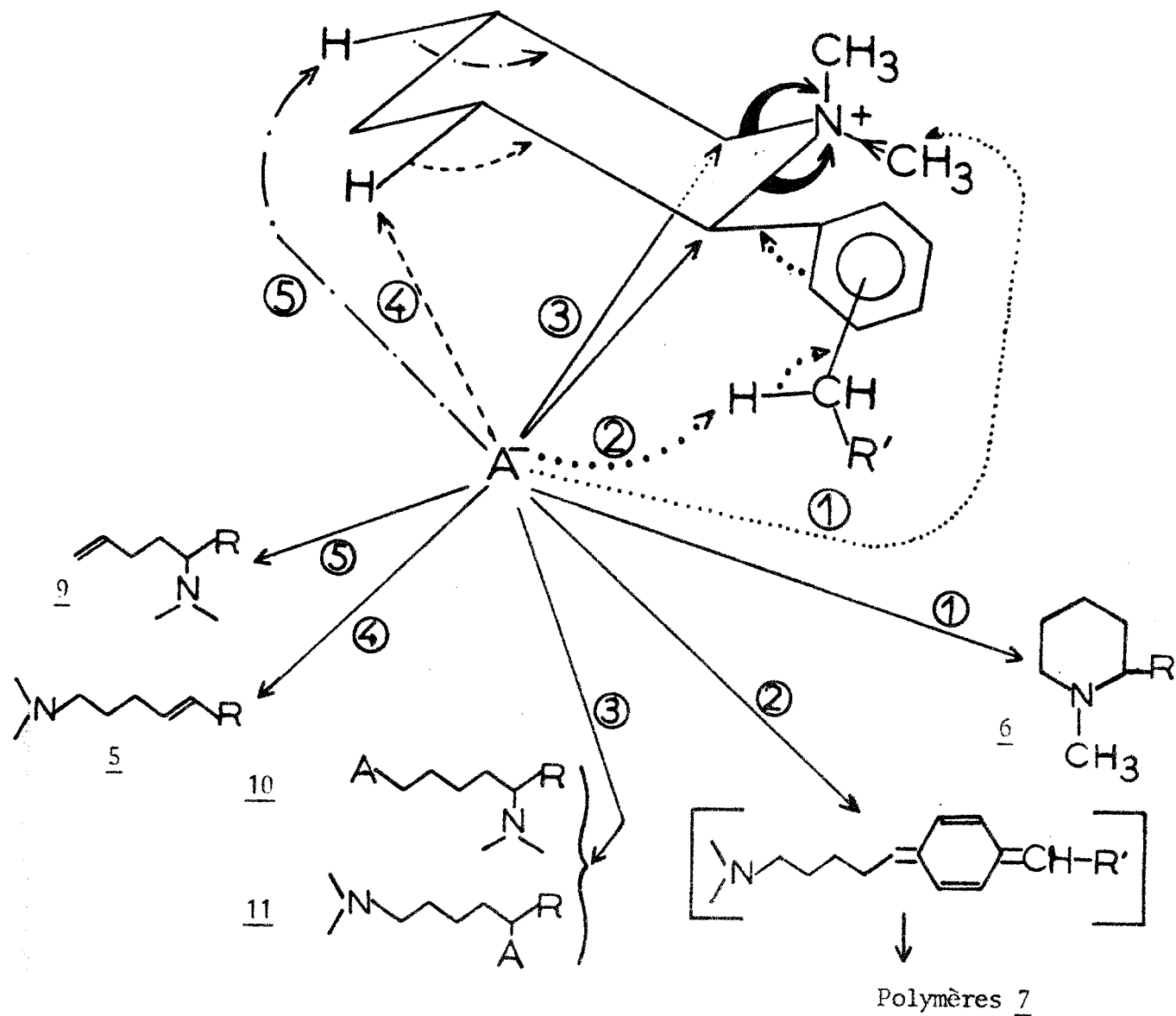


TABLEAU V.

A Sels	Cl		OH				CH ₃ CO ₂		
	5	6	5	6	7	9	5	6	10 + 11
R = C ₆ H ₅ -	T = 195° Rdt = 78 %		T = 100° Rdt = 92 %				T = 145° Rdt = 94 %		
	5	93	90	1	-	5,5	23	64	13
3b	T = 235° Rdt = 81 %		T = 60° Rdt = 92 %				T = 150° Rdt = 95 %		
	32	61	-	-	100	-	37	57	6
3c	T = 220° Rdt = 89 %		T = 75° Rdt = 85 %				T = 150° Rdt = 89 %		
	26,5	73,5	87	1	-	9	26	63	11
3d	T = 225° Rdt = 87 %		T = 60° Rdt = 90 %				T = 160° Rdt = 84 %		
	63	32	23,5	3	67	-	42	48	10
3e	T = 220° Rdt = 83 %		T = 75 % Rdt = 84 %				T = 160° Rdt = 88 %		
	33,5	66,5	45	6	40	-	30,5	60,5	9
3d							T = 220° Rdt = 84 %		
							36	42	4+18

T = température de la pyrolyse

Rdt = rendement de la pyrolyse.

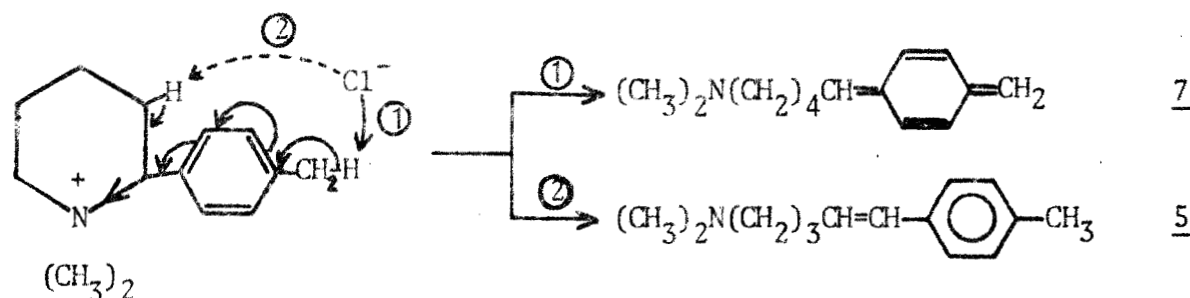
Nous avons fait abstraction dans ce tableau des produits obtenus par une réaction de transposition de l'amine éthylénique 5. Nous ne nous sommes intéressés qu'aux produits obtenus par une attaque directe du nucléophile.

a) Pyrolyse des chlorures de pipéridinium.α) Pyrolyse des chlorures de 3b, 3d, 3e.

Le tableau V nous montre que le taux d'amines éthyléniques 5 obtenu lors de ces pyrolyses est très supérieur aux taux obtenus lors des pyrolyses de N,N-diméthyl α-alkyl ou même α-phényl pipéridinium.

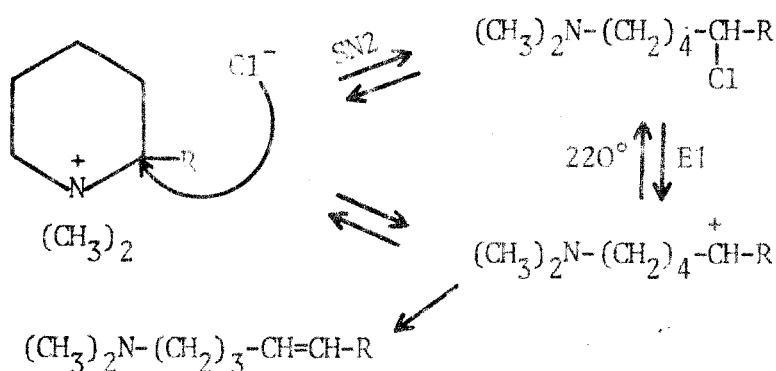
Lors de ces pyrolyses, nous n'avons jamais décelé de résidu polymérique 7 provenant d'une attaque du nucléophile sur les hydrogènes benzyliques des groupes méthyles ou benzyle portés par le noyau aromatique.

Les hydrogènes benzyliques étant beaucoup plus acides que l'hydrogène équatorial en 3, une attaque directe sur ce dernier qui conduirait aux amines 5, par une réaction de type E2, est peu vraisemblable.



Nous avons donc supposé le schéma réactionnel suivant (fig. II) : attaque du nucléophile Cl^- sur le carbone 2, qui est beaucoup plus polarisé positivement que le carbone 6, suivant un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$. Une telle substitution sur le carbone benzylique préférentiellement à une attaque du nucléophile sur les méthyles portés par l'azote est connue dans la littérature (19, 19'). Le chloro-1 aryl-1 diméthylamino-5 pentane ainsi obtenu peut :

- soit se cycliser spontanément par réaction de GABRIEL pour redonner le chlorure de pipéridinium de départ.
- soit subir une déhydrohalogénéation, par un mécanisme vraisemblablement E1, qui conduira aux amines 5.

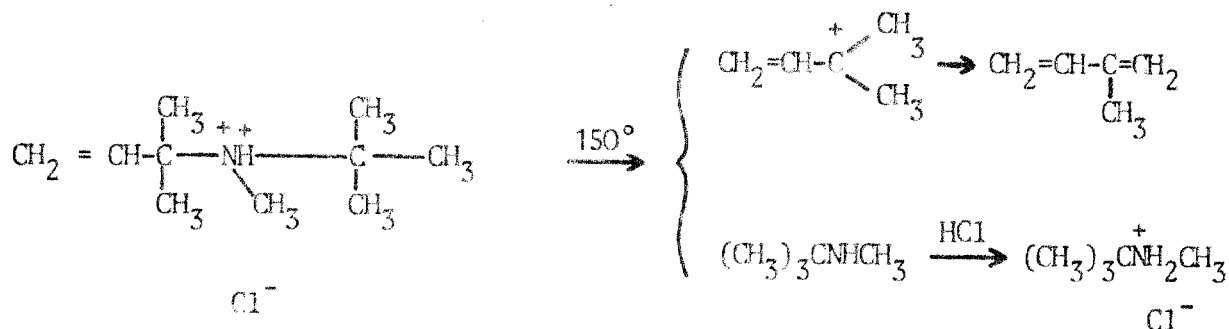


R = tolyl, benzyl-2 phényl.

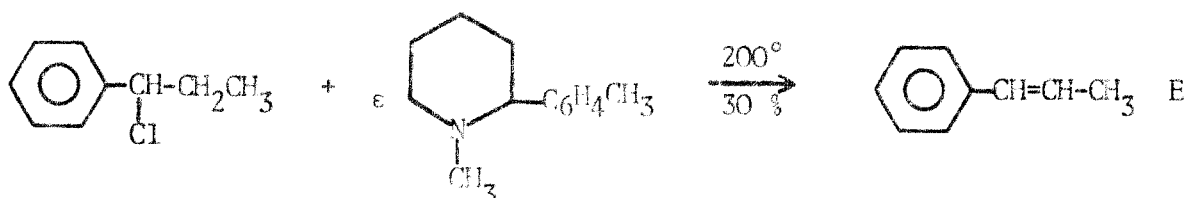
Figure II.

La déhydrohalogénéation des dérivés chlorés benzyliques, à température élevée, en présence d'un catalyseur basique, par une réaction de type E1, est bien connue (17).

AINSWORTH et EASTON (18) ont proposé un mécanisme similaire lors de la pyrolyse du chlorhydrate de N-méthyl, N-tertiobutyl N-(diméthyl-1,1 allyl) amine.



Nous avons vérifié que le mécanisme proposé était vraisemblable dans le cas des composés que nous étudions en effectuant la déhydrochloration du chloro-1 phényl-1 propane, à 200°, en utilisant comme agent basique la pipéridine 6b. Nous obtenons le phényl-1 propène-1 E avec un taux de transformation de 30 %.



Il est à remarquer que, lors de la pyrolyse du diméthyl-1,1 phényl-2 pipéridinium (tableau V), HASIAK n'obtient pas une quantité élevée d'amine éthylénique 5 ; mais il opère à température plus basse et obtient un rendement global inférieur.

Nous avons donc expliqué les rendements relativement importants en amines 5 obtenus lors des pyrolyses des chlorures de 3b, 3c, 3e par :

- L'effet donneur des groupes méthyles ou benzyle portés par le noyau aromatique qui augmente la stabilisation du carbocation intermédiairement formé (17).

- L'hyperconjugaison des groupements méthyles portés par le noyau aromatique favorisant la stabilisation du carbocation intermédiaire. Cette conjugaison est défavorisée dans le cas du groupement m tolyle ; le chlorure de diméthyl-1,1 (m tolyl)-2 pipéridinium est celui dont la décomposition fournit la proportion la plus faible d'amine δ éthylénique.

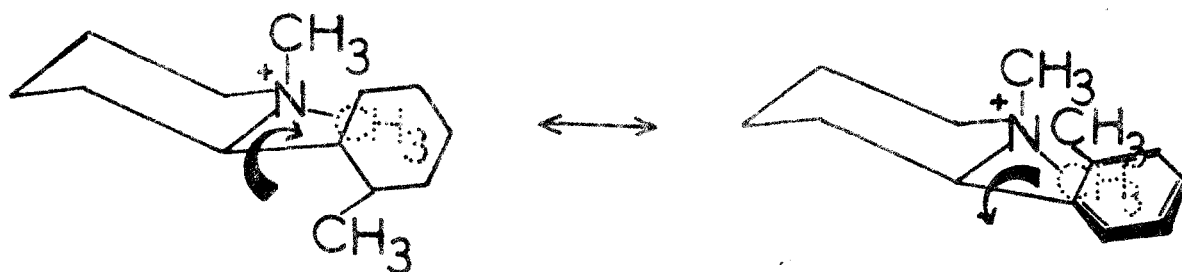
- La température élevée de ces pyrolyses qui facilite la formation du carbocation et favorise l'élimination hors du milieu réactionnel des amines éthyléniques 5 formées.

β) Pyrolyse du chlorure de 3d.

Cette pyrolyse conduit à un pourcentage d'amine 5d double de celui des pyrolyses précédentes (tableau V). La quantité d'amine 5d obtenue est même plus élevée que lors de la pyrolyse de l'acétate de pipéridinium correspondant, et ce malgré la nucléophilie supérieure de l'ion CH_3CO_2^- (20).

Le groupement o CH_3 , par sa conjugaison plus élevée avec le carbocation favorise la formation de l'amine 5d ; mais ceci n'explique pas entièrement la proportion très différente d'amine 5 formée au cours des pyrolyses des chlorures de pipéridinium substitués en 2 par un radical o ou p tolyle.

L'examen du modèle de DREIDING du pipéridinium 3d nous a montré que, lors de la rotation du noyau aromatique autour de l'axe $\text{C}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, le groupement méthyle porté par ce noyau vient au voisinage immédiat des méthyles portés par l'azote quaternaire.



Les substitutions S_N2 étant très sensibles à l'encombrement stérique, l'attaque de l'ion Cl^- sur ces méthyles est défavorisée au profit de l'attaque sur les carbones en 2 ou en 6 du cycle.

L'attaque en 6 conduit à l'amine ϵ halogénée qui se recycle spontanément par réaction de GABRIEL; l'attaque sur le carbone 2, favorisée par la polarisation élevée de la liaison $C2-N^+$, peut conduire à l'amine éthylénique 5d suivant le schéma de la figure II (p.17, R = o tolyl).

Nous avons supposé que l'énergie nécessaire à la rotation du noyau autour de l'axe $C2-C_6H_4CH_3$ était fournie par la température élevée de la pyrolyse (230°). Ceci explique le pourcentage moindre d'amine 5d obtenu lors de la pyrolyse de l'acétate du pipéridinium 3d, la température de décomposition étant alors de 160° .

Nous avons vérifié qu'une pyrolyse de l'acétate de 3d, effectuée à 230° , doublait le taux d'acétate d'aminoalcool 11d obtenu par attaque du nucléophile sur le carbone en 2 du cycle (tableau V).

Lors de la pyrolyse du pipéridinium 3e, l'énergie apportée par la température n'est pas suffisante pour assurer la rotation du noyau aromatique autour de l'axe $C2-C_6H_4CH_2C_6H_5$. L'étude du modèle de DREIDING de cette molécule prouve que les interférences entre le groupement benzyle et les méthyles portés par l'azote sont très importantes.

Le pipéridinium 3e reste bloqué dans la position la moins encombrante stériquement (figure III) et les résultats obtenus sont identiques à ceux de la pyrolyse de 3b, dans laquelle aucune contrainte stérique n'intervient.

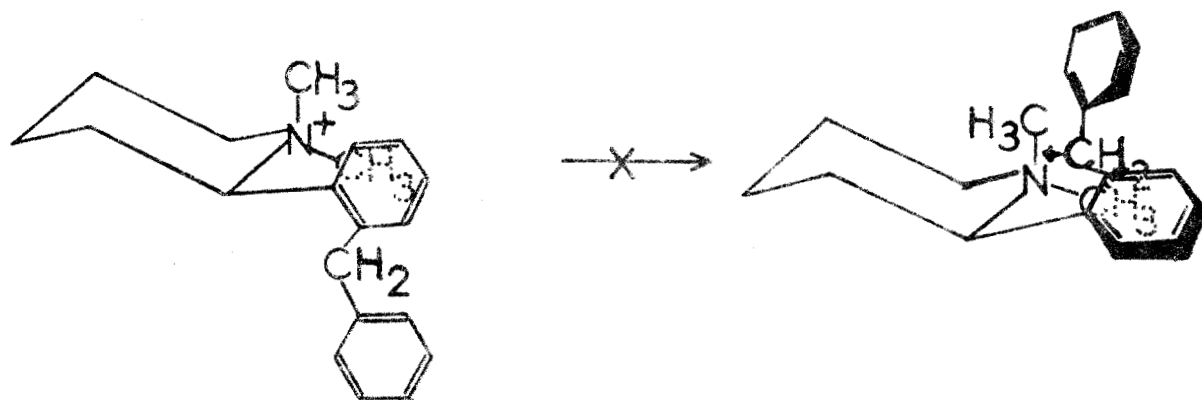
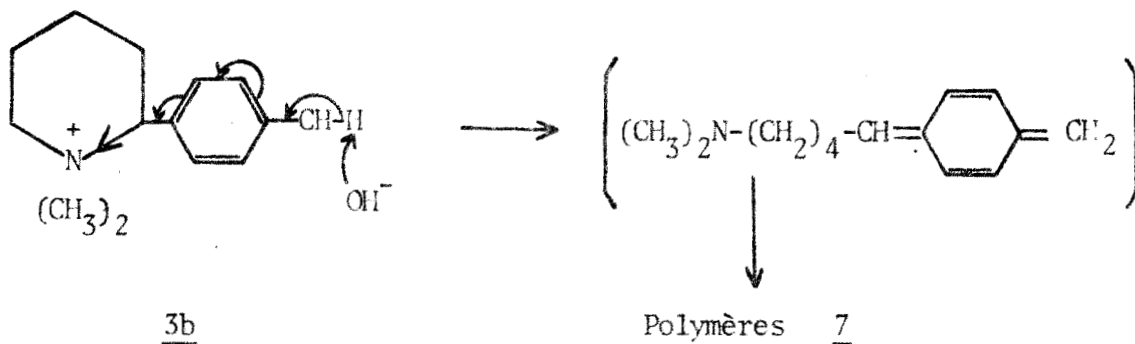


Figure III

b) Pyrolyse des hydroxydes de pipéridinium.

α) Pyrolyse des hydroxydes de 3b, 3d, 3e.

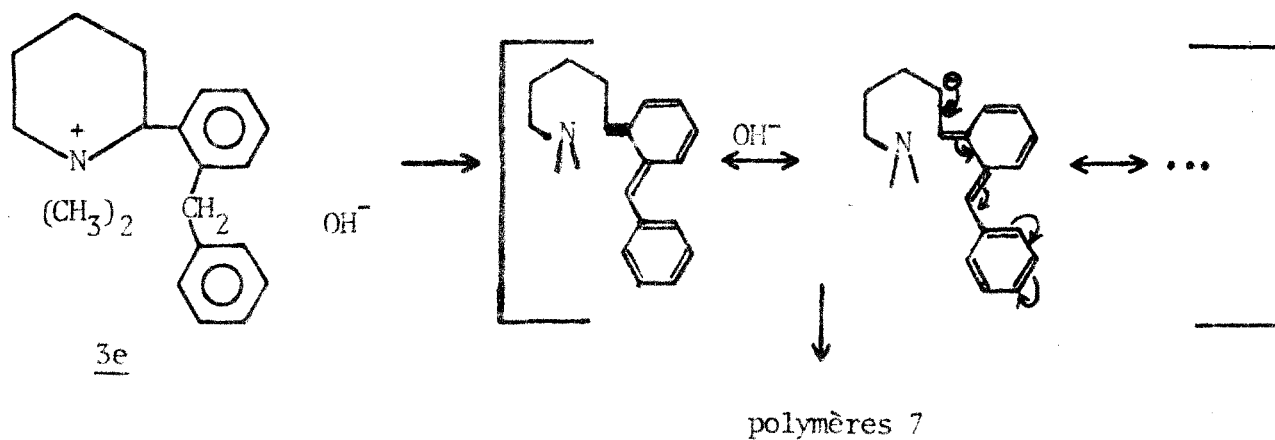
L'attaque exclusive des ions OH^- sur les hydrogènes benzyliques lors de la pyrolyse de l'hydroxyde de diméthyl-1,1 benzyl-2 pipéridinium 3a, nous permettait d'espérer une réaction d'élimination transmise par vinylogie et aboutissant à une structure de type quinodiméthane.



Idem pour 3d

Ces pyrolyses ne nous ont cependant pas permis d'isoler le produit primaire à structure quinodiméthane qui se polymérise dans les conditions opératoires, malgré la stabilisation apportée par la chaîne diméthylaminoalkyle.

Nous avons alors tenté de stabiliser l'intermédiaire formé en substituant l'un des hydrogènes benzyliques par un groupement phényle. La délocalisation électronique ainsi obtenue est encore insuffisante pour permettre l'isolement du quinodiméthane correspondant.



Nous pouvons remarquer que le produit principal obtenu lors de cette pyrolyse résulte d'une attaque du nucléophile sur l'hydrogène en 3 du cycle, et ce malgré l'acidité élevée des hydrogènes dibenzyliques. Ceci s'explique par la conformation de la molécule de pipéridinium (Figure III) qui ne permet que difficilement aux "groupes partants" de se situer dans des plans parallèles pour satisfaire à la stéréochimie de l'élimination d'HOFMANN (21).

8) Pyrolyse de l'hydroxyde de 3c.

La transmission par vinylogie de l'attaque par OH^- d'un hydrogène benzylique en méta est inefficace. La pyrolyse conduit aux produits résultant d'une attaque du nucléophile sur les hydrogènes portés par les carbones 3 et 5 de l'hétérocycle .

La polarisation de la liaison C2-N^+ étant renforcée du fait du substituant m tolyl donneur d'électrons, l'élimination de l'hydrogène en 3 sous l'action des anions OH^- et CH_3CO_2^- prédomine nettement sur l'élimination de l'hydrogène en 5.

Conformément à la littérature (22), nous avons attribué la formation de l'amine 8c, non conjuguée avec le noyau aromatique, à une transposition de 5c, par l'intermédiaire du carbanion allylique.

c) Pyrolyse des acétates de pipéridinium 3b, ..., e.

La RMN du mélange d'esters acétiques (ou des aminoalcools correspondants obtenus après saponification) récupéré lors des pyrolyses de diméthyl-1,1 (alkylphényl)-2 pipéridinium nous a montré la prédominance de l'ainoester 11, obtenu par attaque sur le carbone 2 du cycle.

La basicité de l'ion CH_3CO_2^- étant supérieure à celle de l'ion Cl^- (20), nous avons supposé que les amines 5 obtenues lors de ces pyrolyses provenaient :

- soit d'une attaque directe du nucléophile sur l'hydrogène porté par le carbone en 3 du cycle (réaction E2).

- soit d'une décomposition de l'acétoxy-1 (alkyl-phényl)-1 diméthylamino-5 pentane 11, par un mécanisme similaire à celui invoqué lors de la pyrolyse du chlorure (Figure II, p. 17).

Il faut noter que dans ce cas, l'acétate d'ainoalcool 11, beaucoup plus stable que le dérivé chloré correspondant, peut être en partie distillé et récupéré. L'ion acétate étant un mauvais nucléofuge, ce dernier mécanisme, pour être possible, nécessite un solvant ionisant acide, tel l'acide acétique, susceptible d'aider à la stabilisation du carbocation intermédiaire (23).

CONCLUSION

-0-0-0-0-0-

Cette étude nous a permis de mettre en évidence :

- L'importance de l'acidité des hydrogènes en β de l'azote, lors des réactions par élimination, dans la pyrolyse de l'hydroxyde et des sels du diméthyl-1,1 benzyl-2 pipéridinium.

- Une réaction de substitution suivie d'une élimination E1 lors des pyrolyses des chlorures de diméthyl-1,1 (alkylphényl)-2 pipéridinium. Cette suite de réactions est peu courante lors de la pyrolyse d'ammonium quaternaires . Elle est due à la présence d'un chlore benzylique dans le produit primaire de la réaction.

Enfin, bien que la pyrolyse des hydroxydes correspondants ne nous ait pas permis d'isoler la structure fondamentale quinodiméthane, nous espérons pouvoir stabiliser cette dernière en substituant le noyau phényle porté par le carbone en 2 du cycle pipéridinium, ou isoler l'adduct des ortho quinodiméthanes avec certains diénophiles.

PARTIE EXPERIMENTALE

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

Les chromatographies analytiques en phase vapeur ont été effectuées à l'aide d'un appareil Perkin Elmer type F 20. Nous avons le plus couramment utilisé une colonne de longueur : 2 m, de diamètre 1/8", remplie de Chromosorb P 60/80 mesh, à 15 % de Carbowax 20 M et 5 % de potasse.

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 m, de diamètre 3/8", garnie de la phase stationnaire ci-dessus.

Les dosages d'azote basique ont été effectués par protométrie suivie par potentiométrie, à l'aide d'une solution acétique d'acide perchlorique.

Les dosages d'halogènes des sels de pipéridinium et des iodométhylates ont été effectués, soit par gravimétrie, soit par potentiométrie, à l'aide d'une solution titrée de nitrate d'argent. Les analyses élémentaires (C et H) ont été faites par le laboratoire de microanalyse du C.N.R.S.

Les spectres infra-rouge ont été obtenus à l'aide d'un appareil Perkin Elmer modèle 21 ou d'un Beckman IR 4210.

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Varian A 60 A; la référence interne étant le tétraméthylsilane, sauf en ce qui concerne les sels d'ammonium quaternaires pour lesquels la référence interne était le sel de sodium de l'acide (triméthylsilyl)-3 propane sulfonique.

Les points de fusion des produits stables ont été pris en tubes capillaires à l'aide d'un appareil Mettler FP1. Les points de fusion instantanés ont été déterminés au bloc Maquenne.

A - SYNTHÈSE DES AMINOALCOOLS 1,5.1°) SYNTHÈSE DU DIMETHYLAMINO-5 PHENYL-6 HEXANOL-1.

Le magnésien du chlorure de benzyle est préparé suivant (3) à partir de 0,195 mole de chlorure de benzyle et de 113 % de la théorie de magnésium. On utilise 200 cm³ d'éther anhydre et la réaction est conduite rapidement au reflux de l'éther.

Le magnésien est ensuite condensé à 20° avec 0,15 mole de diméthylamino-2 tétrahydropyranne dilué dans un volume d'éther anhydre. Après addition, le mélange est abandonné à température ambiante pendant 2 heures.

L'hydrolyse de l'alcoolate est effectuée par le mélange glace/chlorure d'ammonium/ammoniaque. La phase étherée est traitée par HCl 6N de manière à éliminer les produits non basiques.

La phase aqueuse est reprise par la soude, l'aminoolcool est extrait à l'éther, séché sur K₂CO₃ et distillé avec un rendement de 87,5 %.

Diméthylamino-1 phényl-6 hexanol-1, 2a, C₁₄H₂₃NO.

Eb₁₀ = 178-179° ; n_D²³ = 1,5190 ; d₄²³ = 0,9787.

RM : calc. : 68,87 ; tr. : 68,66.

Analyse N % : calc. : 6,33 ; tr. : 6,29.

IR : 3300 cm⁻¹ (TF) νOH

1000-1100 cm⁻¹ (TF) νC-O ; δOH

1500-1600-1450 cm⁻¹ (TF) Fréquences du noyau.

RMN (CCl₄) :
$$\begin{array}{ccccccc} & 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{C}_6\text{H}_5 & -\text{CH}_2 & -\underset{\text{N}(\text{CH}_3)_2}{\text{CH}} & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$$

δ centré à 1,3 ppm, massif d'intensité 6 : protons en 2,3,4 ; δ = 2,26 ppm, singulet d'intensité 6 : protons du N(CH₃)₂ ; δ centré à 2,53 ppm, massif d'intensité 2 : protons en 6 ; δ centré à 3,40 ppm, triplet d'intensité 2 : protons en 1 ; δ = 3,74 ppm, singulet d'intensité 1 : proton du OH (disparaît par addition de D₂O) ; δ = 7,20 ppm, singulet d'intensité 5 : protons du noyau.

Iodométhylate :

De l'éther, avec un excès de 30 % de CH₃I.

Rdt = 92 % ; $F_{inst} = 148^{\circ}$.

Analyse I % : calc. : 34,93 ; tr. : 34,74.

2°) SYNTHESE DES DIMETHYLAMINO-5 ARYL-5 PENTANOLS-1.

Le magnésien des chlorures d'aryles est synthétisé au reflux du THF anhydre suivant (4).

On emploie 0,325 mole de chlorotoluène ou de chloro-1 benzyl-2 benzène [synthétisé suivant (24)] et 0,325 mole de magnésium, dilués dans 85 cm³ de THF anhydre. Lorsque tout le magnésium est consommé, on ajoute 0,25 mole de diméthylamino tétrahydropyranne dilué dans un volume de THF, en maintenant la température vers 20°. Après addition, le mélange est abandonné une nuit à la température ambiante.

L'hydrolyse de l'alcoolate et la purification des aminoalcools sont effectués dans les mêmes conditions que pour la préparation du diméthylamino-5 phényl-6 hexanol-1.

Diméthylamino-5 (p tolyl)-5 pentanol-1, 2b, C₁₄H₂₃NO.

Rdt = 89,5 %.

$Eb_{10} = 172^{\circ}$; $n_D^{23} = 1,5216$; $d_4^{23} = 0,9803$.

RM : calc. : 68,72 ; tr. : 68,82.

Analyse N % : calc. : 6,33 ; tr. : 6,34.

IR : 3300 (TF), 1000-1100 (TF) cm⁻¹.

2000-1600 (tf), 835 (TF) cm⁻¹ fréquence du noyau disubstitué para.

RMN (CCl₄) : $p \text{ CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\underset{\substack{| \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2}}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$

δ centré à 1,47 ppm, multiplet d'intensité 6 : protons en 2,3,4 ; $\delta = 2,09$ ppm, singulet d'intensité 6 : protons du N(CH₃)₂ ; $\delta = 2,31$ ppm, singulet d'intensité 3 : protons du CH₃-Ar- ; $\delta = 2,97\text{-}3,23$ ppm, triplet d'intensité 1 : proton en 5 ; δ centré à 3,41 ppm, triplet d'intensité 2 : protons en 1 ; $\delta = 3,94$ ppm, singulet d'intensité 1 : proton du OH (disparaît par addition de D₂O) ; $\delta = 7,10$ ppm, singulet d'intensité 4 : protons du noyau.

Iodométhylate : C₁₅H₂₆INO

Rdt = 98 % ; $F_{inst} = 133^{\circ}$.

Analyse I % calc. / 34,93 ; tr. : 34,65 (gravimétrie).

Diméthylamino-5 (m tolyl)-5 pentanol-1 2c, $C_{14}H_{23}NO$.

Rdt = 94,5 %.

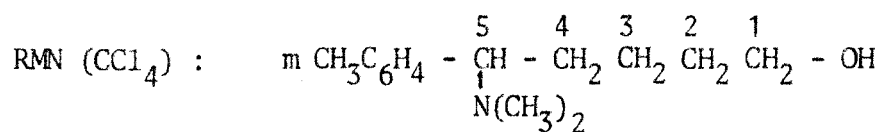
$Eb_9 = 170-171^\circ$; $n_D^{23} = 1,5213$; $d_4^{23} = 0,9817$; $F = 42^\circ$.

RM : calc. : 68,87 ; tr. : 68,68.

Analyse : N % calc. : 6,33 ; tr. : 6,29.

IR : 3300 (TF), 1000-1100 (TF) cm^{-1}

782 (TF), 700 (TF) cm^{-1} , fréquences caractéristiques du noyau disubstitué méta.



$\delta = 0,88-1,97$ ppm, multiplet d'intensité 6 : protons en 2,3,4 ; $\delta = 2,07$ ppm, singulet d'intensité 6 : protons du $N(CH_3)_2$; $\delta = 2,32$ ppm, singulet d'intensité 3 : protons du CH_3-Ar- ; $\delta = 2,88$ ppm, triplet d'intensité 1 : proton en 5 ; δ centré à 3,45 ppm, triplet d'intensité 2 : protons en 1 ; $\delta = 4,13$ ppm, singulet d'intensité 1 : proton du OH ; δ centré à 7,04 ppm, multiplet d'intensité 4 : protons du noyau.

Iodométhylate : $C_{15}H_{26}INO$.

De l'acétate d'éthyle, avec un excès de 30 % de CH_3I .

Rdt = 95 % . $F_{inst} = 120-121^\circ$.

Analyse : I % calc. : 34,93 ; tr. : 34,58 (gravimétrie).

Diméthylamino-5 (o tolyl)-5 pentanol-1, 2d, $C_{14}H_{23}NO$.

Rdt = 87 %.

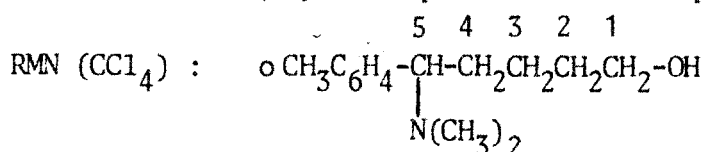
$Eb_9 = 168^\circ$; $n_D^{23} = 1,5252$; $d_4^{23} = 0,9290$.

RM : calc. : 68,87 ; tr. : 68,61.

Analyse : N % calc. : 6,33 ; tr. : 6,32.

IR 3400-3200 (TF) cm^{-1}

750 cm^{-1} (TF) . Fréquence caractéristique du noyau disubstitué ortho.



δ centré à 1,45 ppm, multiplet d'intensité 6 : protons en 2,3,4 ; $\delta = 2,12$ ppm, singulet d'intensité 6 : protons du $N(CH_3)_2$; $\delta = 2,32$ ppm, singulet d'intensité 3 : protons du CH_3-Ar- ; δ centré à 3,42 ppm, triplet d'inten-

sité 3 : protons en 5 et 1 ; δ centré à 3,82 ppm, singulet d'intensité 1 : proton du OH (disparaît par addition de D₂O) ; δ centré à 6,95 ppm, multiplet d'intensité 4 : protons du noyau.

Iodométhylate : C₁₅H₂₆INO.

De l'éther, avec un excès de 20 % de CH₃I.

Rdt = 96 %. F_{inst.} = 163-164°.

Analyse : I % calc. : 34,96 ; tr. : 34,80. (gravimétrie).

Diméthylamino-5 (benzyl-2 phényl)-5 pentanol-1, 2e, C₂₀H₂₇NO.

Rdt = 66,5 %.

Eb_{0,25} = 178-180° ; n_D²³ = 1,5620 ; d₄²³ = 1,0341.

RM : calc. : 93,13 ; tr. : 93,28.

Analyse : N % calc. : 4,71 ; tr. : 4,65.

IR : 3400-3200 (TF), 2000-1600 (tf), 750 (TF), 700 (TF) cm⁻¹.

RMN (CCl₄): $\circ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\overset{5}{\underset{\text{N}(\text{CH}_3)_2}{\text{CH}}}\text{-}\overset{4}{\text{CH}_2}\text{-}\overset{3}{\text{CH}_2}\text{-}\overset{2}{\text{CH}_2}\text{-}\overset{1}{\text{CH}_2}\text{-OH}$

δ centré à 1,30 ppm, multiplet d'intensité 6 : protons en 2,3,4 ; δ = 2,07 ppm, singulet d'intensité 6 : protons du N(CH₃)₂ ; δ = 3,17-3,57 ppm, triplet dégénéré d'intensité 3 : protons en 5 et 1 ; δ = 3,72 ppm, singulet d'intensité 1 : proton du OH (disparaît par D₂O) ; δ = 4,08 ppm, singulet d'intensité 2 : protons dibenzyliques ; δ = 7,17 ppm, singulet d'intensité 9 : protons des noyaux aromatiques.

Iodométhylate : C₂₁H₃₀INO

Rdt = 70 %. F_{inst.} = 154-155°.

Analyse : I % calc. : 28,90 ; tr. : 29,17 (gravimétrie).

B) SYNTHÈSE DES CHLORURES DE PIPÉRIDINIUM α SUBSTITUÉS.

Le chlorhydrate d'aminoester chloré est préparé par action du chlorure de thionyle distillé sur l'aminoalcool. On ajoute 0,12 mole de SOCl₂ à 0,1 mole d'aminoalcool dilué dans 2 volumes de toluène sec, en maintenant la température vers 0°. On abandonne une nuit à température ambiante, porte une demi-heure à 60° et élimine sous vide partiel les produits volatils et une

partie du toluène.

La fonction amine est libérée de son chlorhydrate vers 0° par addition de 0,2 mole de soude. La phase aqueuse est décantée, extraite deux fois à l'éther. Les phases organiques sont séchées rapidement sur Na₂SO₄.

La solution organique (toluène-éther) est portée à reflux vers 60-80° en maintenant le volume de la solution à un litre par mole d'aminoolcool de départ, de manière à favoriser la réaction de GABRIEL par rapport à la réaction d'HOFMANN intermoléculaire.

Le précipité obtenu est filtré et séché sous vide. Un échantillon analytique est obtenu pur du mélange EtOH-AcOEt ou EtOH-Ether.

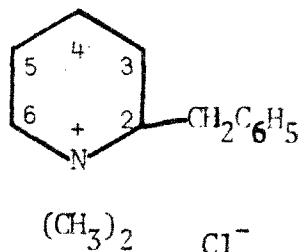
Chlorure de diméthyl-1,1 benzyl-2 pipéridinium, 3a. C₄H₂₃ClN

T° de cyclisation = 60°.

Rdt = 85 % ; F_{inst.} = 208-210°.

Analyse : Cl % calc. : 14,80 ; tr. : 14,87.

RMN (D₂O) :



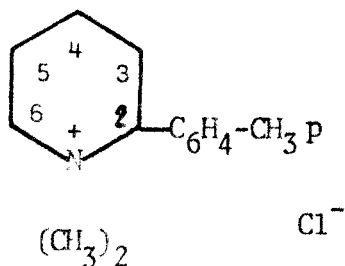
δ centré à 1,75 ppm, massif d'intensité 6 : protons en 3,4,5 ; δ = 2,80-3,75 ppm, multiplet d'intensité 11 [avec deux singlets à 3,13 ppm (N-CH₃ axial) et 3,36 ppm (N-CH₃ équatorial)] : protons en 2,6, protons benzyliques et protons du N(CH₃)₂ δ = 7,55 ppm, multiplet d'intensité 5 : protons du noyau aromatique.

Chlorure de diméthyl-1,1 (p toluy)l-2 pipéridinium, 3b. C₁₄H₂₃ClN.

T° de cyclisation = 65°.

Rdt = 90 % ; F_{inst.} = 290-291°.

Analyse : Cl % calc. : 14,80 ; tr. : 14,71.

RMN (D₂O) :

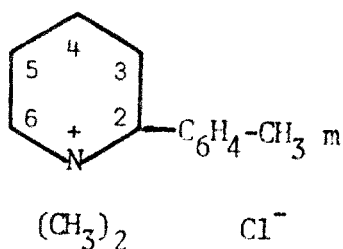
δ centré à 1,90 ppm, multiplet d'intensité 6 : protons en 3,4,5 ;
 $\delta = 2,41$ ppm, singulet d'intensité 3 : protons du CH₃-Ar ; δ centré à 2,95 ppm, massif d'intensité 7 [avec deux singulets à 2,97 ppm (N-CH₃ axial) et 3,03 ppm (N-CH₃ équatorial)] : proton axial en 6, et protons du N(CH₃)₂ ; δ centré à 3,69 ppm, massif d'intensité 2 : proton équatorial en 6 et proton axial en 2 ; $\delta = 7,55$ ppm, singulet d'intensité 4 : protons du noyau aromatique.

Chlorure de diméthyl-1,1 (m tolyl)-2 pipéridinium, 3c. C₁₄H₂₃ClN

T° de cyclisation : 70-75°.

Rdt = 87 % ; F_{inst.} = 232-233°.

Analyse : Cl % calc. : 14,80 ; tr. : 14,65.

RMN (D₂O) :

δ centré à 1,95 ppm, multiplet d'intensité 6 : protons en 3,4,5 ;
 $\delta = 2,45$ ppm, singulet d'intensité 3 : protons du CH₃-Ar ; δ centré à 2,98 ppm, multiplet d'intensité 7 [avec deux singulets à 2,96 ppm (N-CH₃ axial) et 3,01 ppm (N-CH₃ équatorial)] : proton axial en 6 et protons du N(CH₃)₂ ; δ centré à 3,70 ppm, massif d'intensité 2 : proton équatorial en 6 et proton axial et benzylique en 2 ; $\delta = 7,47$ ppm, singulet d'intensité 4 : protons du noyau aromatique.

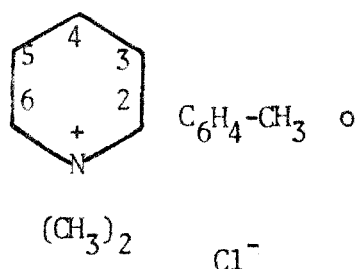
Chlorure de diméthyl-1,1 (o tolyl)-2 pipéridinium, 3d. $C_{14}H_{23}ClN$

T° de cyclisation = 70°.

Rdt = 89 % ; F_{inst.} = 292-293°.

Analyse : Cl % calc. : 14,80 ; tr. : 14,59.

RMN (D₂O) :



δ centré à 1,87 ppm, multiplet d'intensité 6 : protons en 3,4,5 ;
 δ = 2,53 ppm, singulet d'intensité 3 : protons du CH_3 -Ar ; δ centré
à 3,00 ppm, multiplet d'intensité 7 (avec deux singulets à 2,93 ppm
($\overset{+}{N}$ - CH_3 axial) et 3,08 ppm ($\overset{+}{N}$ - CH_3 équatorial) : proton axial en 6 et pro-
tons du $N(CH_3)_2$; δ centré à 3,53 ppm, massif d'intensité 2 : proton
équatorial en 6 et proton axial et benzylique en 2 ; δ centré à 7,24 ppm,
multiplet d'intensité 4 : protons du noyau aromatique.

Chlorure de diméthyl-1,1 (benzyl-2 phényl)-2 pipéridinium, 3e. $C_{20}H_{26}ClN$

T° de cyclisation = 80-85°.

Rdt = 84,5 % ; F_{inst.} = 247-248°.

Analyse : Cl % calc. : 11,23 ; tr. : 11,03.

La faible solubilité de ce sel de pipéridinium dans les solvants usuels ne nous a pas permis d'obtenir un spectre de RMN interprétable.

C) PYROLYSE DES CHLORURES.

Les rendements et les compositions des pyrolysats sont donnés dans le tableau I page 4.

1°) PYROLYSE DU CHLORURE DE DIMETHYL-1,1 BENZYL-2 PIPERIDINIUM, 3a.

L'halogénure de pipéridinium est placé dans un ballon tricol muni d'une entrée d'air, d'un thermomètre et surmonté d'une petite colonne Crismer. Il est chauffé à 210-250° en maintenant la pression vers 10 mm, de manière à distiller rapidement les produits de décomposition et à éliminer le chlorure de méthyle ou l'acide chlorhydrique formé.

Le pyrolysate est dilué dans deux fois son volume d'éther, séché sur K_2CO_3 et distillé.

Méthyl-1 benzyl-2 pipéridine, 6a, $C_{13}H_{19}N$.

$Eb_{10} = 131-132^\circ$; $n_D^{23} = 1,5271$; $d_4^{23} = 0,9594$.

Litt. : (5) $Eb_{12} = 124^\circ$; (6) $Eb_7 = 124^\circ$; (7) $Eb_{13} = 129-130^\circ$, (8) $Eb_9 = 129^\circ$.

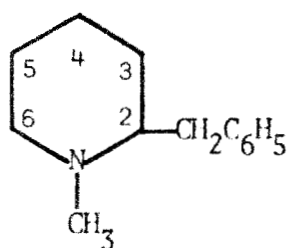
RM : calc. : 60,53 ; tr. : 60,67.

Analyse : N % calc. : 7,40 ; tr. : 7,34.

IR : 2810 cm^{-1} (TF) ν N-CH₃

$1600-1500-1450\text{ cm}^{-1}$, (TF), fréquences du noyau.

RMN (CCl_4)



δ centré à 1,40 ppm, massif d'intensité 6 : protons en 3,4,5 ; δ centré à 2,15 ppm, massif d'intensité 2 : protons axiaux en 2 et 6 ; $\delta = 2,33$ ppm, singulet d'intensité 3 : protons du N-CH₃ ; $\delta = 2,58$ ppm, multiplet d'intensité 2 : protons benzyliques ; δ centré à 2,88 ppm, multiplet d'intensité 1 : proton équatorial en 6 ; $\delta = 7,20$ ppm, singulet d'intensité 5 : protons du noyau aromatique.

Picrate : $C_{19}H_{22}N_4O_7$.

De l'alcool absolu, avec un excès de 5 % d'acide picrique.

Rdt = 98 % ; $F_{inst.} : 180,5^\circ$ en accord avec (5,6,7,8).

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

Iodométhylate :

F_{inst.} : 227-228°, en accord avec (6).

Analyse : I % calc. : 36,82 ; tr. : 36,89 (gravimétrie).

Diméthylamino-1 phényl-6 hexène-5-(E) 4a.

Identifié par comparaison (CPV, picrate) avec un échantillon provenant de la pyrolyse de l'hydroxyde.

2°) PYROLYSE DU CHLORURE DE DIMETHYL-1,1 (p TOLYL)-2 PIPERIDINIUM, 3b.

Le mode opératoire est identique à celui de la décomposition du chlorure de 3a, mais une partie des amines recueillies est salifiée par l'acide chlorhydrique dégagé.

Le brut de pyrolyse est alors traité par la soude, extrait à l'éther, séché sur K₂CO₃ et distillé.

Méthyl-1 (p tolyl)-2 pipéridine, 6b, C₁₃H₁₉N.

Eb₉ = 123° ; n_D²³ = 1,5232 ; d₄²³ = 0,9453.

Litt. : (9) Eb₆ = 117-118°.

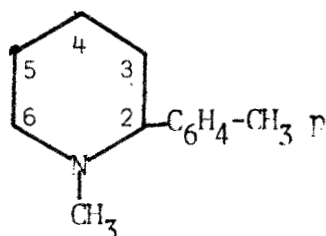
RM : calc. : 60,37 ; tr. : 60,70.

Analyse : N % calc. : 7,40 ; tr. : 7,46.

IR : 2790 cm⁻¹, (TF), ν N-CH₃.

2000-1600 cm⁻¹ (tf) Fréquences caractéristiques du noyau disubstitué
835 cm⁻¹ (TF) para.

RMN (CCl₄)



δ centré à 1,70 ppm, multiplet d'intensité 9 (avec singulet à 1,93 ppm :

N-CH₃) : protons en 3, 4, 5 et protons du N-CH₃ ; δ centré à 2,40 ppm, multiplet d'intensité 4 (avec singulet à 2,30 ppm : CH₃-Ar) : proton axial en 6 et protons du CH₃Ar ; δ centré à 2,93 ppm, massif d'intensité 2 : proton équatorial en 6 et proton axial en 2 ; δ = 7,30 ppm, multiplet d'intensité 4 : protons du noyau aromatique.

Picrate : C₁₉H₂₂N₄O₇.

de l'alcool absolu, avec un excès de 5 % d'acide picrique.

F_{inst.} : 192°. En accord avec (9).

Diméthylamino-1 (p tolyl)-5 pentène-4-(E), 5b.

Isolé par CPV préparative et identifié par comparaison (CPV, picrate, IR, RMN) avec un échantillon dont la synthèse est décrite ci-après.

Synthèse du diméthylamino-1 (p tolyl)-5 pentène-4.

(p tolyl)-2 chloro-3 tétrahydropyranne.

Préparé suivant (12).

(p tolyl)-5 pentène-4 ol-1.

Préparé suivant (12) par action du sodium sur le (p tolyl)-2 chloro-3 tétrahydropyranne.

Bromo-1 (p tolyl)-5 pentène-4.

Par action de PBr₃ sur l'alcool précédent, en s'inspirant du mode opératoire de ANSELL et SELLECK (25).

Bromo-1 (p tolyl)-5 pentène-4 : C₁₂H₁₅Br.

Eb₁₀ = 162-163° ; n_D²³ = 1,5701 ; d₄²³ = 1,2295.

RM : calc. : 61,31 ; tr. : 63,83 ; exaltation de conjugaison : 2,5.

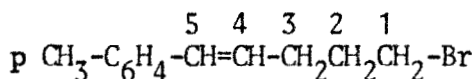
Analyse :	C %	H %	Br %
Calc. :	60,26	6,32	33,49
Tr. :	61,35	6,29	32,84.

IR : 1633 cm⁻¹ (f) ν C = C ;

965 cm^{-1} (TF) δ C=C-H trans

Fréquences du noyau aromatique disubstitué trans.

RMN (CCl_4) :



δ centré à 2,15 ppm, multiplet d'intensité 7 (avec singulet à 2,31 ppm : $\text{CH}_3\text{-Ar}$) : protons en 2,3 et protons du $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; δ centré à 3,36 ppm, triplet d'intensité 2 : protons en 1 ; δ = 5,74-6,50 ppm, multiplet d'intensité 1 : proton en 4 ; δ = 6,68-7,40 ppm, multiplet d'intensité 5 : proton en 5 et protons du noyau aromatique.

Diméthylamino-1 (p tolyl)-5 pentène-4.

La réaction d'HOFMANN est effectuée à température ambiante, à partir de 0,065 mole de dérivé bromé et de 0,15 mole de diméthylamine en solution dans le benzène. Après 40 h, on salifie par HCl, extrait à l'éther et décante la phase aqueuse qui est traitée par la soude puis extraite à l'éther. La phase étherée est séchée sur K_2CO_3 , distillée et fournit l'amine 5h avec un rendement de 54 %.

Diméthylamino-1 (p tolyl)-5 pentène-4-(E), 5b, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}$.

$\text{Eb}_{10} = 150-151$; $n_D^{23} = 1,5299$; $d_4^{23} = 0,9025$.

RM : calc. : 66,72 ; tr. : 69,58, exaltation de conjugaison.

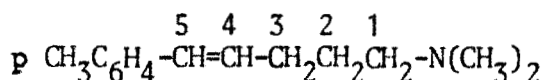
Analyse : N % calc. : 6,89 ; tr. : 6,96.

Indice d'hydrogène : calc. : 110,2 ; tr. : 109,2.

IR : 2815 et 2780 cm^{-1} (TF) $\nu\text{N}(\text{CH}_3)_2$
 1645 cm^{-1} (tf) $\nu\text{C}=\text{C}$ conjuguée.
 963 cm^{-1} (TF) $\delta\text{C}=\text{C}-\text{H}$ trans.

Et fréquences du noyau aromatique disubstitué en para.

RMN (CCl_4) :



δ centré à 1,62 ppm, multiplet d'intensité 2 : protons en 2 ; δ centré à 2,25 ppm, multiplet d'intensité 13 [avec deux singulets à 2,14 ppm : $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et 2,28 ppm : $\text{CH}_3\text{-Ar}$] : protons en 1, 3 et protons du $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et du $\text{CH}_3\text{-Ar}$; δ centré à 6,25 ppm, multiplet d'intensité 1 : proton en 4 ; δ = 6,62-7,40 ppm, multiplet d'intensité 5 : proton en 5 et protons du noyau.

Picrate : $C_{20}H_{24}N_4O_7$.

De l'alcool absolu, avec un excès de 5 % d'acide picrique.

Rdt = 89 % ; F = 93° ; inchangé en mélange avec un échantillon provenant de la pyrolyse de l'hydroxyde.

Analyse : N basique % calc. : 3,24 ; tr. : 3,25.

3°) PYROLYSE DU CHLORURE DE DIMETHYL-1,1 (m TOLYL)-2 PIPERIDINIUM 3c

Mode opératoire identique à celui qui a été utilisé pour la décomposition du chlorure 3b.

Méthyl-1 (m tolyl)-2 pipéridine, 6c, $C_{13}H_{19}N$.

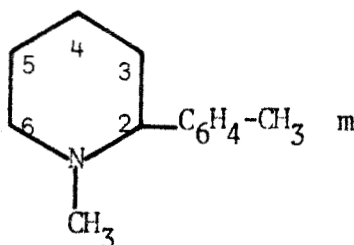
$Eb_{10} = 121^\circ$; $n_D^{23} = 1,5246$; $d_4^{23} = 0,9483$.

RM : calc. : 60,53 ; tr. : 61,12.

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

IR : 2800 cm^{-1} , (TF), ν N-CH₃
 $2000-1600\text{ cm}^{-1}$ (tf) Fréquences caractéristiques du noyau aromatique disubstitué en méta.
 $782\text{ et }700\text{ cm}^{-1}$ (TF)

RMN (CCl₄) :



δ centré à 1,75 ppm, multiplet d'intensité 9 (avec singulet à 1,83 ppm : N-CH₃) : protons en 3, 4, 5 et protons du N-CH₃ ; δ centré à 2,37 ppm, multiplet d'intensité 4 (avec singulet à 2,23 ppm : CH₃-Ar) : proton axial en 6 et protons du CH₃-Ar ; δ centré à 3,00 ppm, massif d'inten-

sité 2 : proton équatorial en 6 et proton axial et benzylique en 2 ;
 $\delta = 7,06$ ppm, singlet d'intensité 4 : protons du noyau.

Picrate : $C_{19}H_{22}N_4O_7$.

De l'alcool absolu, avec un excès de 5 % d'acide picrique.

Rdt = 98 % ; $F_{inst.} = 215^\circ$.

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

Diméthylamino-1 (m tolyl)-5 pentène-4, 5c.

Identifié par comparaison (CPV, picrate) avec un échantillon provenant de la pyrolyse de l'hydroxyde.

4°) PYROLYSE DU CHLORURE DE DIMETHYL-1,1 (o TOLYL)-2 PIPERIDINIUM, 3d.

Mode opératoire identique à celui qui a été employé pour la décomposition du chlorure de 3b. Les produits obtenus sont séparés par distillation sur colonne à bande tournante de Cadiot.

Méthyl-1 (o tolyl)-2 pipéridine, 6d, $C_{13}H_{19}N$.

$Eb_{10} = 122-123^\circ$; $n_D^{23} = 1,5271$; $d_4^{23} = 0,9566$.

RM : calc. : 60,53 ; tr. : 60,84.

Analyse : N % calc. : 7,40 ; tr. : 7,32.

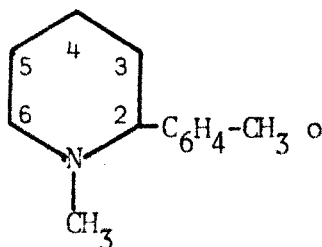
IR : 2800 cm^{-1} (TF) , ν N-CH₃.

$2000-1600\text{ cm}^{-1}$ (tf)

750 cm^{-1}

Fréquences du noyau aromatique ortho disubstitué

RMN (CCl₄) :



δ centré à 1,72 ppm, multiplet d'intensité 10 (avec singlet à 1,95 ppm : N-CH₃) : protons en 3, 4, 5, protons du N-CH₃ et proton axial en 6 ;

$\delta = 2,33$ ppm, singulet d'intensité 3 : protons du $\text{CH}_3\text{-Ar}$; $\delta = 2,83\text{-}3,17$ ppm, multiplet d'intensité 2 : proton équatorial en 6 et proton axial en 2 ; δ centré à $7,32$ ppm, multiplet d'intensité 4 : protons du noyau aromatique.

Picrate : $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_7$.

$F_{\text{inst.}} = 110^\circ$ En accord avec la littérature (6,10).

Diméthylamino-1 (o tolyl)-5 pentène-4-(E) 5d, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}$.

$E_b = 146^\circ$; $n_D^{23} = 1,5280$; $d_4^{23} = 0,908$.

RM : calc. : 66,38 ; tr. : 68,92 ; exaltation de conjugaison : 2,04.

Analyse : N % calc. : 6,89 ; tr. : 6,83.

Indice d'hydrogène ; calc. : 110,2 ; tr. : 110,37.

IR : 1640 cm^{-1} (f), ν C=C conjuguée avec le noyau aromatique.

970 cm^{-1} (TF), δ C=C-H disubstituée trans.

Fréquences caractéristiques du noyau aromatique disubstitué ortho et du groupe $\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

RMN (CCl_4) : δ $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ^{5 4 3 2 1} -CH=CH-CH₂CH₂CH₂-N(CH₃)₂

δ centré à $1,58$ ppm, multiplet d'intensité 2 : protons en 2 ; δ centré à $2,27$ ppm, multiplet d'intensité 13 (avec un singulet à $2,16$ ppm : $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et singulet à $2,31$ ppm : $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) : protons en 1, 3 et protons du $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et du $\text{CH}_3\text{-Ar}$; $\delta = 5,72\text{-}6,33$ ppm, multiplet d'intensité 1 : proton en 4 ; $\delta = 6,45\text{-}6,67$ ppm, doublet d'intensité 1 : proton en 5 ; δ centré à $7,27$ ppm, multiplet d'intensité 4 : protons du noyau.

Picrate : $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_7$.

Rdt = 96,5 % ; F = 114° .

Analyse : N basique % : calc. : 3,24 ; tr. : 3,22.

Synthèse du diméthylamino-1 (o tolyl)-5 pentane.

Par hydrogénation de 5d sur Pd déposé sur charbon, à température ambiante et pression ordinaire. Lorsque la quantité théorique d' H_2 est fixée,

l'alcool est chassé sous vide et l'amine saturée est distillée avec un rendement de 95 %.

Diméthylamino-1 (o tolyl)-5 pentane, 13d, C₁₄H₂₃N.

$Eb_{10} = 137^\circ$; $n_D^{23} = 1,5500$; Litt. $Eb_5 = 123^\circ$ (10).

Picrate :

de l'alcool absolu , $F = 108^\circ$. En accord avec (10).

5°) PYROLYSE DU CHLORURE DE DIMETHYL-1,1 (BENZYL-2 PHENYL)-2 PYPÉRIDINIUM , 3e.

Mode opératoire identique à celui de la décomposition du chlorure 3b. Les produits obtenus sont séparés par cristallisation et distillation fractionnée.

Méthyl-1 (benzyl-2 phényl)-2 pipéridine, 6e, C₁₉H₂₃N.

$Eb_{0,4} = 129^\circ$; $n_D^{23} = 1,5690$; $F = 49,8^\circ$.

Analyse : N % calc. : 5,28 ; tr. : 5,22.

IR : 2790 cm^{-1} (TF) , ν N-CH₃.

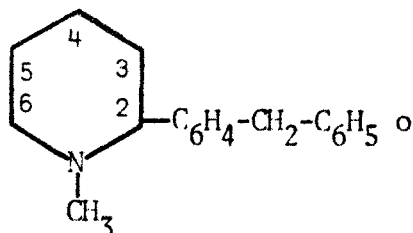
$2000-1600\text{ cm}^{-1}$ (tf)

Fréquences des noyaux aromatiques

$750, 740\text{ et }700\text{ cm}^{-1}$ (TF)

mono et di-substitués.

RMN (CCl₄) :



δ centré à 1,67 ppm, multiplet d'intensité 10 (avec singulet à 1,81 ppm : N-CH₃) ; protons en 3, 4,5, proton axial en 6 et protons du N-CH₃ ; δ centré à 2,96 ppm, allure doublet dédoublé d'intensité 2 : proton axial et benzylique en 2 et proton équatorial en 6 ; $\delta = 4,07$ ppm, singulet

d'intensité 2 : protons dibenzyles ; $\delta = 7,08-7,33$ ppm, multiplet
d'intensité 9 : protons des noyaux aromatiques.

Picrate : $C_{25}H_{26}N_4O_7$.

De l'alcool isopropylique, avec un excès de 5 % d'acide picrique.

Rdt = 98,5 % ; $F_{inst.} = 170^\circ$.

Analyse : N basique % calc. : 2,83 ; tr. : 2,81.

Diméthylamino-1 (benzyl-2 phényl)-5 pentène-4-(E), 5e, $C_{20}H_{25}N$.

$Eb_{O,6} = 146-147^\circ$; $n_D^{23} = 1,5650$; $d_4^{23} = 0,9795$.

RM : calc. : 91,14 ; tr. : 92,92 ; exaltation de conjugaison : 1,78.

Analyse : N % calc. : 5,01 ; tr. : 4,95.

Indice d'hydrogène : calc. : 80,23 ; tr. : 79,24.

IR : $2775-2820\text{ cm}^{-1}$ (TF) , $\nu N(CH_3)_2$.

1642 cm^{-1} (tf) $\nu C=C$ conjuguée

968 cm^{-1} (TF) $\delta C=C-H$ trans.

Fréquences des noyaux aromatiques di et monosubstitués.

RMN (CCl_4) :

	1	2	3	4	5
	$(CH_3)_2N-CH_2CH_2CH_2-CH=CH-C_6H_4CH_2C_6H_5$				

δ centré à 1,48 ppm, multiplet d'intensité 2 : protons en 2 ; δ centré à 2,26 ppm, multiplet d'intensité 10 [avec singulet à 2,12 ppm : $N(CH_3)_2$] : protons en 1,3 et protons du $N(CH_3)_2$; $\delta = 4,02$ ppm, singulet d'intensité 2 : protons dibenzyles ; $\delta = 5,76-6,35$ ppm, multiplet d'intensité 1 : proton en 4 ; $\delta = 6,47-6,87$ ppm, doublet d'intensité 1 : proton en 5 ; δ centré à 7,25 ppm, multiplet d'intensité 9 : protons des noyaux.

Picrate : $C_{26}H_{28}N_4O_7$.

De l'alcool isopropylique, avec un excès de 5 % d'acide picrique.

Rdt = 85 % ; $F = 102, 5^\circ$.

Analyse : N basique % calc. : 2,75 ; tr. : 2,72.

Synthèse et déhydrochloration du chloro-1 phényl-1 propane.

Obtenu par action du mélange $SOCl_2$ / pyridine sur le phényl-1 propanol-1.
Le dérivé chloré benzylique obtenu est chauffé à 200° pendant 20 mn, en

présence d'une quantité catalytique de pipéridine 3d. Après distillation, le pyrolysate obtenu est analysé en CPV, à 140° sur une colonne de 2m, remplie de chromosorb P 60/80 mesh et garnie de SE 30 à 10 %. On obtient le phényl-1 propène (caractérisé en CPV par comparaison avec un échantillon authentique) avec un taux de transformation de 30 %.

D) PYROLYSE DES HYDROXYDES.

1°) PYROLYSE DE L'HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 BENZYL-2 PIPERIDINIUM 3a

L'hydroxyde est synthétisé par agitation d'une solution de chlorure de pipéridinium avec 200 % de la théorie d'AgOH fraîchement préparé à partir de nitrate d'argent.

Le chlorure d'argent est filtré, et la solution est concentrée sous 2 mm, en maintenant, la température inférieure à 40°.

Lorsque l'hydroxyde est suffisamment concentré, on élève la température jusqu'à décomposition de l'hydroxyde qui se produit vers 50°.

Le pyrolysate est alors distillé sous 1 mm, extrait à l'éther, séché sur K₂CO₃ et distillé.

Le rendement et la composition du pyrolysate sont donnés dans le tableau II page 6.

Diméthylamino-1 phényl-6 hexène-5-(Z), 4a.

Isolé par CPV préparative et identifié par comparaison avec un échantillon de structure certaine synthétisé comme suit.

Synthèse du diméthylamino-1 phényl-6 hexène-5-(Z) :

Chloro-4 butanol-1

Préparé suivant (26).

Bromo-1 chloro-4 butane.

Synthétisé suivant (27) par action de PBr₃ sur le chloro-4 butanol-1.

Chloro-1 phényl-6 hexyne-5.

Par action du phénylacétylène sodé sur le bromo-1 chloro-4 butane, en s'inspirant du mode opératoire de NEWMAN et WOTIZ (28).

Dans un réacteur de 1 litre, avec agitation mécanique et surmonté d'un réfrigérant refroidi à -50° au moyen d'un cryostat, on introduit 300 cm^3 de NH_3 liquide et 0,1 g de nitrate ferrique pour favoriser la formation d'amidure. On y ajoute doucement 6,54 g de sodium, puis 23,25 g (0,23 mole) de phényl acétylène, en 30 mn environ et enfin 42,85 g de dérivé dihalogéné (0,25 mole). On abandonne 7h au reflux de NH_3 , hydrolyse par 100 cm^3 d'ammoniaque, extrait à l'éther et sèche sur CaCl_2 . On récupère par distillation 26,5 g de produit (Rdt = 71 %) pour un taux de transformation de 94 %.

Chloro-1 phényl-6 hexyne-5, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Cl}$.

$\text{Eb}_9 = 139-140^{\circ}$; $n_D^{23} = 1,5535$; $d_4^{23} = 1,0446$.

RM : calc. : 57,03 ; tr. : 59,07.

Analyse : C % calc. : 74,79 ; tr. : 76,19.

H % calc. : 6,80 ; tr. : 6,95.

IR : 2235 cm^{-1} (f) , $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$.

$700-750 \text{ cm}^{-1}$ (TF), $\nu_{\text{C-Cl}}$.

Fréquences du noyau aromatique monosubstitué.

RMN (CCl_4) : $\begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \text{Cl-CH}_2 & \text{-CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{-C}\equiv\text{C-} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$

δ centré à 1,78 ppm, multiplet d'intensité 4 : protons en 2 et 3 ;

δ centré à 2,37 ppm, triplet d'intensité 2 : protons en 4 ; δ centré à

3,48 ppm, triplet d'intensité 2 : protons en 1 ; δ centré à 7,30 ppm,

massif d'intensité 5 : protons du noyau aromatique.

Diméthylamino-1 phényl-6 hexyne-5

La réaction d'HOFMANN est effectuée en tube scellé à partir de 13,7 g (0,0712 mole) de chloro-1 phényl-6 hexyne-5 et de 0,15 mole de diméthylamine en solution dans le benzène. Le tube est porté à 80° pendant 50 h. La masse est ensuite salifiée par HCl, extraite à l'éther. On récupère ainsi

0,8 g de dérivé chloré inaltéré (transformé = 94 %). La solution aqueuse est traitée par un excès de soude, extraite à l'éther, et fournit 11,85 g d'amine acétylénique. Rdt par rapport au chlorure transformé = 87 %.

Diméthylamino-1 phényl-6 hexyne-5, $C_{14}H_{19}N$.

$Eb_{10} = 148-149^\circ$; $n_D^{23} = 1,5288$; $d_4^{23} = 0,9190$.

RM : calc. : 65,34 ; tr. : 67,52 ; exaltation de conjugaison : 2,2.

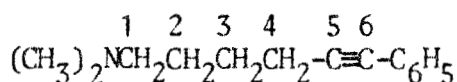
Analyse : N % calc. : 6,96 ; tr. : 6,925.

Indice d'hydrogène : calc. : 222,7 ; tr. : 225,2.

IR : 2240 cm^{-1} (f) , $\nu\text{ C}\equiv\text{C}$

Fréquences du noyau monosubstitué et du groupe $N(\text{CH}_3)_2$.

RMN (CCl_4) :



δ centré à 1,70 ppm, multiplet d'intensité 4 : protons en 2 et 3 ;

δ centré à 2,34 ppm, massif d'intensité 10 (avec un singulet à 2,16 ppm :

$N(\text{CH}_3)_2$: protons en 1, 4 et protons du $N(\text{CH}_3)_2$; δ centré à 7,33 ppm,

multiplet d'intensité 5 : protons du noyau aromatique.

Picrate : $C_{20}H_{22}N_4O_7$.

De l'alcool absolu, avec un excès de 5 % d'acide picrique.

Rdt = 89 % ; F = $80,7^\circ$.

Analyse : N basique % calc. : 3,25 ; tr. : 3,23.

Diméthylamino-1 phényl-6 hexène-5-(Z).

Obtenu à partir de 2,04 g d'amine acétylénique en solution dans l'éthanol, par hydrogénation sur palladium de Lindlar à température ambiante. On récupère 2,0 g de produit (Rdt = 97 %). Identique en CPV et par ses propriétés spectroscopiques au produit obtenu lors de la pyrolyse de l'hydroxyde de pipéridinium correspondant.

Diméthylamino-1 phényl-6 hexène-5-(Z), 4a, $C_{14}H_{21}N$.

$Eb_9 = 134^\circ$; $n_D^{23} = 1,5201$; $d_4^{23} = 0,9072$.

RM : calc. : 66,88 ; tr. : 68,14 ; exaltation de conjugaison : 1,26.

Analyse : N % calc. : 6,89 ; tr. : 6,84.

Indice d'hydrogène : calc. : 110,3 ; tr. : 111,6.

IR : 1645 cm^{-1} (f) ν C=C

Fréquences du noyau monosubstitué et de $\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

RMN (CCl_4) :

$$\begin{array}{cccccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ & \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{-CH=CH-C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

δ centré à 1,45 ppm, massif d'intensité 4 : protons en 2, 3 ; δ centré à 2,29 ppm, multiplet d'intensité 10 (avec singulet à 2,12 ppm : $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) : protons en 1,4 et protons du $\text{N}(\text{CH}_3)_2$; δ = 5,34-5,92 ppm, multiplet d'intensité 1 : proton en 5 ; δ centré à 6,46 ppm, doublet d'intensité 1 : proton en 6 ; δ = 7,27 ppm, singulet d'intensité 5 ; protons du noyau.

Picrate : $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_7$.

De l'alcool absolu, avec un excès de 5 % d'acide picrique.

Rdt = 91 % ; F = 86°.

Analyse : N basique % calc. : 3,24 ; tr. : 3,22.

Inchangé en mélange avec un échantillon provenant de la pyrolyse de l'hydroxyde.

Diméthylamino-1 phényl-6 hexane, 13a.

Obtenu à partir de 2 g d'amine acétylénique, en solution dans l'alcool, par hydrogénation sur Pd/C à 10 % à température ambiante. On récupère 1,9 g de produit hydrogéné, pur en CPV ; Rdt = 95 %.

Diméthylamino-1 phényl-6 hexane, 13a, $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}$.

$\text{Eb}_9 = 134^\circ$; $n_D^{23} = 1,4913$; $d_4^{23} = 0,8855$.

RM : calc. : 67,34 ; tr. : 67,19.

Analyse : N % calc. : 6,82 ; tr. : 6,75.

IR : Fréquences du noyau aromatique monosubstitué et du $\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

RMN (CCl_4) :

$$\begin{array}{cccccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ & \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N-} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

δ centré à 1,37 ppm, massif d'intensité 8 : protons en 2,3,4,5 ;

δ = 2,16-2,37 ppm, massif d'intensité 8 (avec singulet à 2,16 ppm :

$\text{N}(\text{CH}_3)_2$) : protons en 1 et protons du $\text{N}(\text{CH}_3)_2$; δ centré à 2,58 ppm,

triplet d'intensité 2:protons en 6 ; $\delta = 7,17$ ppm, singulet d'intensité 5 : protons du noyau aromatique.

Picrate : $C_{20}H_{26}N_4O_7$.

De l'alcool absolu, avec un excès de 5 % d'acide picrique.

Rdt = 80 % ; F = 72,4°.

Analyse : N basique % calc. : 3,22 ; tr. : 3,21.

Diméthylamino-1 phényl-6 hexène-5-(E), 4a, $C_{14}H_{21}N$.

$Eb_{10} = 147-148^\circ$; $n_D^{23} = 1,5253$; $d_4^{23} = 0,9043$.

RM : calc. : 66,88 ; tr. : 69,00 ; exaltation de conjugaison : 2,12.

Analyse : N % calc. : 6,89 ; tr. : 6,88.

Indice d'hydrogène : calc. : 110,3 ; tr. : 111,3.

IR : 1645 cm^{-1} (tf), $\nu_{C=C}$
 960 cm^{-1} (TF) $\delta_{C=C-H}$ disubstituée trans.

Fréquences du noyau aromatique monosubstitué et du $N(CH_3)_2$.

RMN (CCl_4) :

	1	2	3	4	5	6
	(CH ₃) ₂ N-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -CH=CH-C ₆ H ₅					

δ centré à 1,50 ppm, multiplet d'intensité 4 : protons en 2 et 3 ;
 δ centré à 2,20 ppm, multiplet d'intensité 10 (avec singulet à 2,15 ppm :
 $N(CH_3)_2$: protons en 1,4 et protons du $N(CH_3)_2$; δ centré à 6,31 ppm,
multiplet d'intensité 2 : protons en 5 et 6 ; $\delta = 7,26$ ppm, singulet
d'intensité 5 : protons du noyau aromatique.

Picrate : $C_{20}H_{24}N_4O_7$.

De l'alcool absolu, avec un excès de 5 % d'acide picrique.

Rdt = 97,3 % ; F = 108,8°.

Analyse : N basique % calc. : 3,22 ; tr. : 3,24.

Remarques :

L'hydrogénation du diméthylamino-1 phényl-6 hexène-5 conduit au diméthylamino-1 phényl-6 hexane dont le picrate a un point de fusion inchangé en mélange avec un échantillon de synthèse.

Nous avons tenté de synthétiser le diméthylamino-1 phényl-6 hexène-5 (E) par réduction chimique du diméthylamino-1 phényl-6 hexyne-5 au moyen du mélange Na/NH₃. Cette méthode nous a conduit directement à l'hydrocar-

bure saturé correspondant, conformément aux prévisions de la littérature (29,30).

Synthèse du diméthylamino-1 phényl-6 hexène-4-(E).

La synthèse est analogue à celle du diméthylamino-1 (p tolyl)-5 pentène-4 décrite page 34. Les produits intermédiaires sont décrits dans la littérature (12,25).

Diméthylamino-1 phényl-6 hexène-4.

La réaction d'HOFMANN est effectuée à température ambiante à partir de 15 g de bromo-1 phényl-6 hexène-4 (0,0627 mole) et de 0,14 mole de diméthylamine en solution dans le benzène. Après 48 h on récupère 9,65 g de diméthylamino-1 phényl-6 hexène-4, soit un rendement de 87,5 % pour un taux de transformation de 86,4 %.

Diméthylamino-1 phényl-6 hexène-4-(E), 5a, C₁₄H₂₁N.

E_b_g = 135-136° ; n_D²³ = 1,5050 ; d₄²³ = 0,8964.

RM : calc. : 66,88 ; tr. : 67,27.

Analyse : N % calc. : 6,83 ; tr. : 6,83.

Indice d'hydrogène : calc. : 110,3 ; tr. : 110,7.

IR : 1660 cm⁻¹ (tf) ν C=C
965 cm⁻¹ (TF) δ C=C-H disubstituée trans.

Fréquences du noyau aromatique monosubstitué.

RMN (CCl₄) :

	1	2	3	4	5	6
	(CH ₃) ₂ N-	CH ₂	CH ₂	CH ₂	-CH=CH-	CH ₂ C ₆ H ₅

δ centré à 1,53 ppm, massif d'intensité 2 : protons en 2 ; δ centré à 2,13 ppm, multiplet d'intensité 10 (avec singulet à 2,14 ppm : N(CH₃)₂) : protons en 1,3 et protons du N(CH₃)₂ ; δ = 3,32 ppm, doublet d'intensité 2 : protons en 6 ; δ = 5,43-5,67 ppm, multiplet d'intensité 2 : protons en 4 et 5 ; δ = 7,17 ppm, singulet d'intensité 5 : protons du noyau aromatique.

Picrate : $C_{20}H_{24}N_4O_7$.

De l'alcool absolu, avec un excès de 5 % d'acide picrique.

Rdt = 75 % ; F = 101,7°.

Analyse : N basique % calc. : 3,22 ; tr. : 3,21.

Essais de transposition du diméthylamino-1 phényl-6 hexène-4.

- Un mélange de 2 g de 5a et de 3 g d'hydroxyde de triméthylbenzyl-ammonium est laissé 30 mn à 50° sous 1,5 mm. La phase organique est extraite à l'éther, séchée sur K_2CO_3 et distillée.

- Un mélange de 2 g de 5a et de 0,8 g d'acide acétique est laissé 30 mn à 150° à pression atmosphérique, puis traité par une solution de soude, extrait à l'éther, séché et distillé.

Dans les deux cas précédents, le produit récupéré par distillation est identique (CPV, IR, RMN) au diméthylamino-1 phényl-6 hexène-4, 5a.

2°) PYROLYSE DE L'HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 (p TOLYL)-2 PIPERIDINIUM, 3b.

Mode opératoire identique à celui de la pyrolyse de l'hydroxyde de 3a.

On récupère un résidu caoutchouteux indistillable qui est lavé à l'eau, séché sous vide et pesé.

Le rendement et la composition du pyrolysats sont donnés dans le tableau II page 6 .

3°) PYROLYSE DE L'HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 (m TOLYL)-2 PIPERIDINIUM, 3c.

Mode opératoire identique à celui de la pyrolyse de l'hydroxyde de 3a.

Le rendement et la composition du pyrolysats sont donnés dans le tableau II page 6.

Diméthylamino-1 (m tolyl)-1 pentène-4, 9c, C₁₄H₂₁N.

Identifié sur une fraction isolée par distillation sur colonne à bande tournante et ne contenant que quelques % de pipéridine 6c.

Indice d'hydrogène : La CPV du produit hydrogéné montre deux pics en plus du pic de la N-méthyl α (m tolyl)-pipéridine 6c. Aucun de ces deux pics ne correspond au diméthylamino-1 (m tolyl)-5 pentane de structure certaine.

Les résultats obtenus par HASIAK lors de la pyrolyse du diméthyl-1,1 phényl-2 pipéridinium permettent de penser que ces pics correspondent au diméthylamino-1 (m tolyl)-1 pentane (formé par hydrogénation de 9c) et au (m tolyl)-1 pentane provenant de l'hydrogénolyse de l'amine benzylique précédente.

IR : 1820 cm⁻¹ (tf) combinaisons des δ -CH=CH₂.
 1642 cm⁻¹ (TF) ν CH=CH₂.
 995 cm⁻¹ (F) } δ CH=CH₂.
 910 cm⁻¹ (TF) }

Fréquences du N(CH₃)₂ et du noyau aromatique disubstitué en méta.

RMN (CCl₄) : 5 4 3 2 1
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{(CH}_3)_2\text{N}}{\text{CH}}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$

δ centré à 1,76 ppm, multiplet d'intensité 4 : protons en 2 et 3 ;
 $\delta = 2,09$ ppm, singulet d'intensité 6 : protons du N(CH₃)₂ ; $\delta = 2,33$ ppm, singulet d'intensité 3 : protons du CH₃-Ar ; $\delta = 2,83-3,38$ ppm, multiplet d'intensité 1 : proton en 1 ; 4,73-5,20 ppm, multiplet d'intensité 2 : proton en 5 ; $\delta = 5,45-6,22$ ppm, multiplet d'intensité 1 : proton en 4 ; $\delta = 6,93-7,35$ ppm, multiplet d'intensité 4 : protons du noyau.

Méthyl-1 (m tolyl)-2 pipéridine, 6c.

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

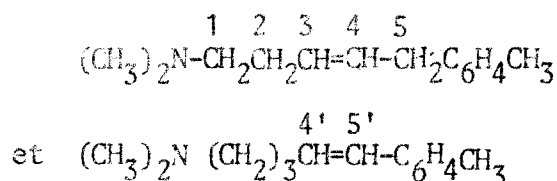
Diméthylamino-1 (m tolyl)-5 pentène-3-(E), 8c, C₁₄H₂₁N.

Identifié sur un mélange isolé par CPV préparative et contenant 40 % de 5c et 60 % de 8c.

Indice d'hydrogène : Par hydrogénation sur Pd/C à 10 %, on obtient du diméthylamino-1 (m tolyl)-5 pentane 13c caractérisé par comparaison (CPV, picrate) avec un échantillon authentique.

IR : 1648, 965 cm^{-1} ; pas de raies éthyléniques cis ; fréquences du $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et du noyau aromatique.

RMN (CCl_4) :



$\delta = 2,13$ ppm, singulet d'intensité 6 : protons du $\text{N}(\text{CH}_3)_2$; $\delta = 2,29$ ppm, singulet d'intensité 3 : protons du $\text{CH}_3\text{-Ar}$; $\delta = 3,28$ ppm, triplet : protons en 5 ; $\delta = 5,42\text{-}5,89$ ppm, multiplet : protons en 3 et 4 ; ces deux dernières valeurs sont en accord avec celles obtenues lors de la RMN du diméthylamino-1 phényl-6 hexène-4 5a page 46 ; $\delta = 6,10\text{-}6,70$ ppm, multiplet : protons en 4' et 5' ; $\delta = 7,05\text{-}7,19$ ppm, multiplet : protons du noyau aromatique.

Diméthylamino-1 (m tolyl)-5 pentène-4-(E), 5c, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}$.

$\text{Eb}_9 = 148^\circ$; $n_D^{23} = 1,5288$; $d_4^{23} = 0,9077$.

RM : calc. : 66,38 ; tr. : 69,06 ; exaltation du conjugaison = 2,18.

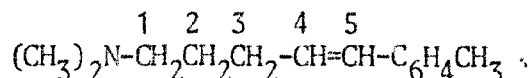
Analyse : N % calc. : 6,89 ; tr. : 6,83.

Indice d'hydrogène : calc. : 110,3 ; tr. : 111,4.

IR : 1642 cm^{-1} (F) $\nu \text{C}=\text{C}$
961 cm^{-1} (TF) $\delta \text{C}=\text{C}-\text{H}$ disubstituée trans.

Fréquences du noyau aromatique disubstitué méta et de $\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

RMN (CCl_4) :



δ centré à 1,71 ppm, multiplet d'intensité 2 : protons en 2 ; δ centré à 2,31 ppm, multiplet d'intensité 13 (avec deux singulets à 2,14 ppm : $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et 2,29 ppm : $\text{CH}_3\text{-Ar}$) : protons en 1,3 et protons du $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et du $\text{CH}_3\text{-Ar}$; $\delta = 5,90\text{-}6,60$ ppm, multiplet d'intensité 2H : protons en 4 et 5 ; δ centré à 7,11 ppm, singulet d'intensité 4 : protons du noyau.

Picrate : $C_{20}H_{24}N_4O_7$.

De l'alcool absolu, avec un excès de 5 % d'acide picrique.

Rdt = 91 % ; F = 93°.

Analyse : N basique % calc. : 3,24 ; tr. : 3,21.

Synthèse du diméthylamino-1 (m tolyl)-5 pentane.

Par hydrogénation de 5c en solution dans l'alcool, sur Pd/C à 10 %.

L'alcool est chassé sous vide et l'amine saturée est distillée sous pression réduite.

Diméthylamino-1 (m tolyl)-5 pentane 13c $C_{14}H_{23}N$

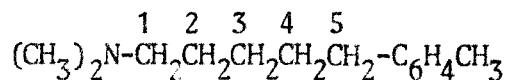
$Eb_g = 135-136^\circ$; $n_D^{23} = 1,4946$; $d_4^{23} = 0,8845$.

RM : calc. : 67,34 ; tr. : 67,65.

Analyse : N % calc. : 6,88 ; tr. : 6,74.

IR : Fréquences du $N(CH_3)_2$ et du noyau aromatique méta disubstitué.

RMN (CCl_4) :



δ centré à 1,44 ppm, multiplet d'intensité 6 : protons en 4, 3, 2 ;

$\delta = 2,03-2,75$ ppm, multiplet d'intensité 13 (avec deux singulets à 2,13 ppm : $N(CH_3)_2$ et 2,28 ppm : CH_3-Ar) : protons en 1,5 et protons

du $N(CH_3)_2$ et CH_3-Ar ; $\delta = 6,87-7,28$ ppm, multiplet d'intensité 4 : protons du noyau.

Picrate : $C_{20}H_{26}N_4O_7$.

De l'alcool absolu, avec un excès de 5 % d'acide picrique.

Rdt = 82 % ; F = 80,8°.

Analyse : N basique % calc. : 3,22 ; tr. : 3,22.

4°) PYROLYSE DE L'HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 (o TOLYL)-2 PIPERIDINIUM, 3d.

Mode opératoire identique à celui de la pyrolyse de l'hydroxyde de 3b.

Une partie du pyrolysat est distillée, le résidu polymérique est lavé à l'eau,

séché sous vide et pesé.

Le rendement et la composition du pyrolysats sont donnés page 6 .

Diméthylamino-1 (o tolyl)-5 pentène-4-(E), 5d.

Identifié en CPV par comparaison avec un échantillon de structure certaine provenant de la pyrolyse du chlorure.

5°) PYROLYSE DE L'HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 (BENZYL-2 PHENYL)-2 PIPERIDINIUM 3e

Mode opératoire identique à celui de l'hydroxyde de 3b. Le rendement et la composition du pyrolysats sont donnés page 6.

Méthyl-1 (benzyl-2 phényl)-2 pipéridine, 6e.

Identifiée par comparaison CPV avec un échantillon authentique provenant de la pyrolyse du chlorure.

Diméthylamino-1 (benzyl-2 phényl)-5 pentène-4-(E), 5e

Identifié par comparaison (CPV, IR, CPV du produit hydrogéné correspondant).

E) PYROLYSE DES ACETATES.

Après transformation de l'halogénure d'ammonium quaternaire en hydroxyde suivant la méthode décrite au §D, la base est salifiée par un excès de 30 % d'acide acétique. La solution est concentrée sous vide en maintenant l'acidité

du milieu. Le résidu est alors décomposé vers 150-170° sous 10 mm.

Le pyrolysate est traité à froid par une solution de soude en excès afin de libérer les amines de leurs sels. Les produits de dégradation sont extraits à l'éther, séchés sur K_2CO_3 et distillés.

Les rendements et les compositions des pyrolysats sont donnés dans le tableau III page 7.

Les pipéridines 6 et les amines éthyléniques 5 obtenues au cours de ces pyrolyses ont été identifiées par comparaison avec des échantillons authentiques provenant des pyrolyses des chlorures ou des hydroxydes correspondants.

1°) PYROLYSE DE L'ACETATE DE DIMETHYL-1,1 BENZYL-2 PIPERIDINIUM 3a

Méthyl-1 benzyl-2 pipéridine, 6a.

Isolée par CPV préparative ; identifiée par CPV, picrate.

Diméthylamino-1 phényl-6 hexène-5-(E), 4a.

Isolé par CPV préparative ; identifié par CPV, picrate.

2°) PYROLYSE DE L'ACETATE DE DIMETHYL-1,1 (p TOLYL)-2 PIPERIDINIUM 3b.

Méthyl-1 (p tolyl)-2 pipéridine, 6b.

Isolée par CPV préparative ; identifiée par CPV, picrate.

Diméthylamino-1 (p tolyl)-5 pentène-4-(E), 5b.

Isolé par CPV préparative; identifié par CPV, picrate.

Mélange de l'acétoxy-1 (p tolyl)-5 diméthylamino-5 pentane 10b et de l'acétoxy-1 diméthylamino-5 (p tolyl)-1 pentane 11b.

Identifié par son temps de rétention en CPV, son point d'ébullition élevé, comparativement aux résultats obtenus lors des pyrolyses des acétates

de 3c et 3d, et par les données de la littérature (1).

3°) PYROLYSE DE L'ACETATE DE DIMETHYL-1,1 (m TOLYL)-2 PIPERIDINIUM 3c.

Méthyl-1 (m tolyl)-2 pipéridine 6c.

Isolée par distillation sur bande tournante et identifiée par comparaison (CPV, IR, RMN).

Diméthylamino-1 (m tolyl)-5 pentène-4-(E) 5c.

Isolé par distillation sur bande tournante et identifié par comparaison (CPV, IR, RMN).

Mélange de l'acétoxy-1 diméthylamino-5 (m tolyl)-5 pentane 10b et de l'acétoxy-1 diméthylamino-5 (m tolyl)-1 pentane, 11c.

Analyse : N % calc. : 5,28 ; tr. : 5,32.

Le mélange est saponifié par la potasse méthanolique, extrait à l'éther, séché distillé.

IR :

Fréquences du OH, du $N(CH_3)_2$ et du noyau aromatique disubstitué en méta (cf. § A page 27).

RMN (CCl_4) :

L'intégration du triplet dû au proton benzylique portant la fonction alcool dans 11c (4,33-4,66 ppm) permet de déterminer la composition du mélange ; il est formé de 78 % de 11c et de 22 % de 10c.

4°) PYROLYSE DE L'ACETATE DE DIMETHYL-1,1 (o TOLYL)-2 PIPERIDINIUM 3d.

Méthyl-1 (o tolyl)-2 pipéridine, 6d.

Isolée par distillation sur bande tournante et identifiée par comparaison (CPV, IR, RMN).

Diméthylamino-1 (o tolyl)-5 pentène-4-(E), 5d.

Isolé par distillation sur bande tournante et identifié par comparaison (CPV, IR, RMN).

Mélange d'acétoxy-1 (o tolyl)-5 diméthylamino-5 pentane 10 d et d'acétoxy-1 (o tolyl)-1 diméthylamino-5 pentane 11d.

Identifié en CPV par son temps de rétention et par son point d'ébullition élevé, comparativement aux produits obtenus par pyrolyse de l'acétate de 3c.

La RMN du mélange permet, par intégration d'en déterminer la composition : 83 % de 11d et 17 % de 10d.

5°) PYROLYSE DE L'ACETATE DE DIMETHYL-1,1 (BENZYL-2 PHENYL)-2 PIPERIDINIUM 3e

Méthyl-1 (benzyl-2 phényl)-2 pipéridine, 6e.

Identifiée par CPV.

Diméthylamino-1 (benzyl-2 phényl)-5 pentène-4-(E), 5e.

Identifié en CPV.

Mélange d'acétoxy-1 (benzyl-2 phényl)-5 diméthylamino-5 pentane 11e et d'acétoxy-1 (benzyl-2 phényl)-1 diméthylamino-5 pentane 10e.

Identifié par son point d'ébullition élevé, comparativement aux composés obtenus par pyrolyse de l'acétate de 3c.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) B. HASIAK, Thèse, Lille, 1974.
- (2) C. GLACET et A. GAUMETON, Bull. Soc. Chim., 1959, p. 1501.
- (3) H. GILMAN, E.A. ZOELNER et J.B. DICKEY, J. amer. chem. Soc., 1929, 51, 1576.
- (4) H.E. RAMSDEN et Coll., J. org. Chem., 1957, 22, 1203.
- (5) R. LUKES, O. CERVINKA, Chem. Listy, 1957, 51, 2142.
- (6) L.P.A. FERY, L. VAN HOVE, Bull. Soc. chim. belges, 1959, 68, 65.
- (7) S.M. Mc. ELVAIN, J.F. VOZZA, J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 896.
- (8) J. LEE, A. ZIERING, L. BERGER et S.D. HEINEMAN, Jubilee, Coll. Emile Barrel, 1946, p. 264 ; Chem. Abstr. 1947, 41, 6250f.
- (9) L.D. QUINN, F.A. SHELBURNE, J. org. Chem., 1965, 30, 3135.
- (10) D. LEDNICER et C.R. HAUSER, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 4449.
- (11) L.M. JACKMAN et S. STERNHELL, Application of NMR Spectroscopy to organic Chemistry, Pergamon Press, 2nd Edition, 1969, p. 185.
- (12) R.F. COLLINS et M. DAVIS, J. chem. Soc., 1961, p. 1863.
- (13) H. WARDBERG, J.F. FAWCETT, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 1428.
- (14) J.F. FAWCETT, US Pat. 2.757.146 ; chem. Abstr., 1956, 50, 14268h.
- (15) H. ERREDE, German Pat. 1.103.030 ; chem. Abstr., 1961, 55, 27985a.
- (16) H. ERREDE, J. org. Chem., 1961, 26, 2606.
- (17) E.S. GOULD, Mechanism and Structure in organic Chemistry, Holt international Edition, 1969, p. 473.
- (18) C. AINSWORTH et N.R. EASTON, J. org. Chem., 1962, 27, 4118.
- (19) N. COLLIE et S.B. SCHRYVER, J. chem. Soc., 1890, p. 778.
- (19') C.K. INGOLD et E.D. HUGHES, J. chem. Soc., 1933, p. 69.
- (20) W. HANNART et C.K. INGOLD, J. chem. Soc., 1927, p. 997.
- (21) B.S. THYAGARAJAN, Selective organic Transformations, Wiley-Interscience edition, 1972, p. 271.
- (22) A.C. COPE, J. LAZAR, N. LEBEL et D. L. ROSS, J. org. Chem., 1962, 27, 2627.
- (23) J. MATHIEU et R. PANICO, Mécanismes réactionnels en Chimie Organique, Editions Hermann, 1972, p. 735.
- (24) F.A. VINGIELLO, S.G. QUO, J. SHERIDAN, J. org. Chem., 1961, 26, 3202.
- (25) M.F. ANSELL, M.E. SELLECK, J. chem. Soc., 1956, p. 1238.
- (26) W.R. KIRNER et G.H. RICHTER, J. amer. chem. Soc., 1929, 51, 2503.
- (27) D. STARR et R.M. HIXON, J. amer. chem. Soc., 1934, 56, 1595.
- (28) M.S. NEWMANN et J.H. WOTIZ, J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 1292.
- (29) C.B. WOOSTER et J.F. RYAN, J. amer. chem. Soc., 1934, 56, 1133.
- (30) P. LEBEAU et M. PICON, C.R. Acad. Sci., 1914, 70, 159.