

0376
1977
65

N° d'ordre : 201

50376
1977
65

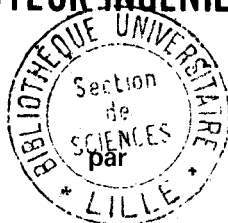
THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir de grade de

DOCTEUR-INGENIEUR



Charles DUMAS

**DECOMPOSITION THERMIQUE D'HYDROXYDES DE
DIMETHYL-1,1 PYRROLIDINIUMS SUBSTITUES EN 2.
OBTENTION D'ALCADIENES-1,4.**

Soutenu le 13 Mai 1977, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury	C. GLACET	Président
	H. SLIWA	Examineur
	D. COUTURIER	Examineur
	B. HASIAK	Examineur
	H. SCARTAZZINI	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, DECUYPER
DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE
KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT,
MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, 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. M. MIGEON.

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. BONNEMAN 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. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMSIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
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. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
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
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEPRez Gilbert	Physique Théorique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mle MARQUET Simone	Probabilités
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (Et Chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie

M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZ Christian	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Géologie
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
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
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAKIR Sabah	Algèbre
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GERVAIS Michel	Gestion des Entreprises
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JOURNAL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
M ^{le} LEGRAND Denise	Algèbre
M ^{le} LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NOTELET Francis	Electrotechnique
M. NUSSEMBAUM Maurice	Sciences Economiques
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique
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

M ^{lle} SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLEZ Roger	Biologie
M. THERY Pierre	Electronique
M. TOP Gérard	Sciences Economiques
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TREANTON Jean-René	Sociologie
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILLETTE Michel	Mécanique
M. WALLART Francis	Chimie
M. WERNER Georges	Informatique
M ^{me} ZIN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A MON MAITRE,

Le Professeur Charles GLACET

HOMMAGE DE MA PROFONDE GRATITUDE

A MES PARENTS

A TOUS CEUX QUI M'ONT AIDE

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 GLACET 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.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Daniel COUTURIER qui m'a permis de terminer ce travail dans son laboratoire.

Monsieur le Directeur SCARTAZZINI 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

-O-O-O-O-O-

INTRODUCTION	p 1
PREMIERE PARTIE	p 2
Partie théorique	p 3
<i>Synthèse des sels de diméthyl-1,1 alkyl-2 ; phényl-2 ou benzyl-2 pyrrolidiniums</i>	p 3
<i>Décomposition des hydroxydes de diméthyl-1,1 alkyl-2 ; phényl-2 ou benzyl-2 pyrrolidiniums</i>	p 9
<i>Interprétation des résultats</i>	p 11
<i>Analyse des pyrolysats-Identification des produits</i>	p 15
Partie expérimentale	p 19
DEUXIEME PARTIE	p 48
Introduction	p 49
Partie théorique	p 50
Partie expérimentale	p 52
CONCLUSION	p 57
BIBLIOGRAPHIE	p 58

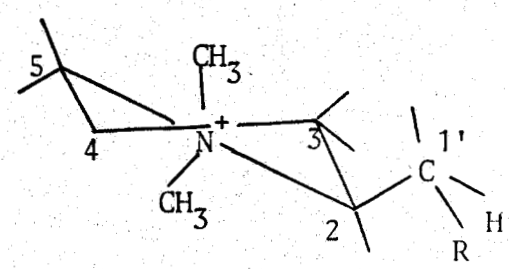
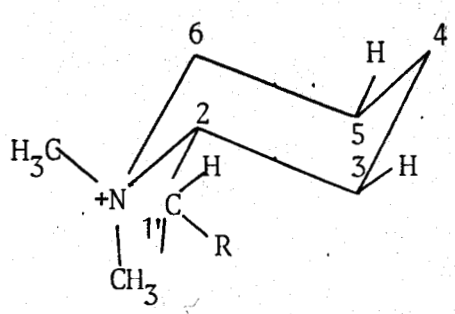
INTRODUCTION

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

Dans leurs travaux de thèse, HASIAK et BENATTAR (1) ont étudié la dégradation thermique des sels et hydroxydes de pipéridiniums substitués en 2. Ils ont notamment déterminé, dans les pyrolyses des hydroxydes de pipéridiniums, les proportions relatives des produits résultants de l'élimination d'hydrogènes sur les carbones en 3 et 5 du cycle et sur celui en 1' de la chaîne latérale.

Dans la première partie de notre travail, nous étudions la pyrolyse d'hydroxydes de N-diméthylpyrrolidiniums α -substitués ; la seconde partie concerne la transformation en polyènes d'amines éthyléniques obtenues à partir des hydroxydes de pyrrolidiniums.

En effet, dans le cas d'un pipéridinium, les liaisons C-H équatoriales en 3 et 5 sont exactement antiparallèles aux liaisons C_2-N^+ et C_6-N^+ , ce qui favorise l'antiélimination intracyclique. Ceci n'est plus le cas dans un pyrrolidinium où les seuls hydrogènes pouvant satisfaire à ce critère sont portés par le carbone en 1' : on peut donc prévoir que la pyrolyse des hydroxydes de diméthyl-1,1 alkyl-2 pyrrolidiniums fournira principalement des diméthylamino-1 alcènes-4 qui, par l'intermédiaire des N-oxydes, pourront conduire facilement à des alcadiènes-1,4.



PREMIERE PARTIE

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

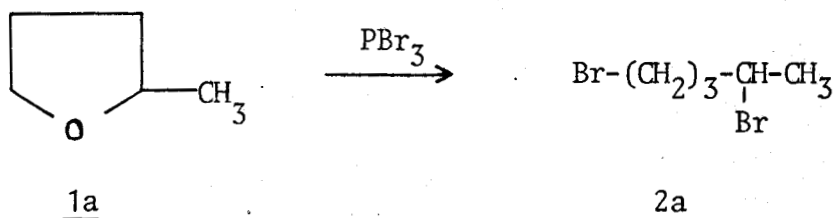
SYNTHESE ET DECOMPOSITION DES HYDROXYDES DE DIMETHYL-1,1
ALKYL-2 OU PHENYL-2 OU BENZYL-2 PYRROLIDINIUMS

PARTIE THEORIQUE

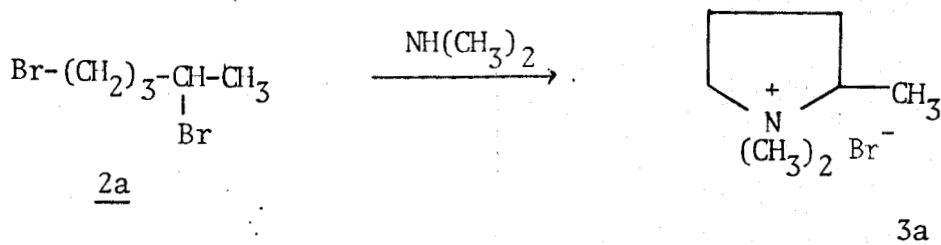
-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-

I - SYNTHESE DES SELS DE DIMETHYL-1,1 ALKYL-2 ; PHENYL-2 OU BENZYL-2 PYRROLIDINIUM.1°) SYNTHESE DU BROMURE DE TRIMETHYL-1,1,2 PYRROLIDINIUM.

La synthèse de dérivés dihalogénés-1,4 par action de l'acide bromhydrique dans l'acide acétique sur le tétrahydrofurane α -substitué s'effectue avec de bons rendements (2). Plus récemment, SHUÏKIN et BELSKÏI (3) ont obtenu le dibromo-1,4 pentane 2a avec un rendement de 90 % en traitant le méthyl-2 tétrahydrofurane 1a par le tribromure de phosphore:



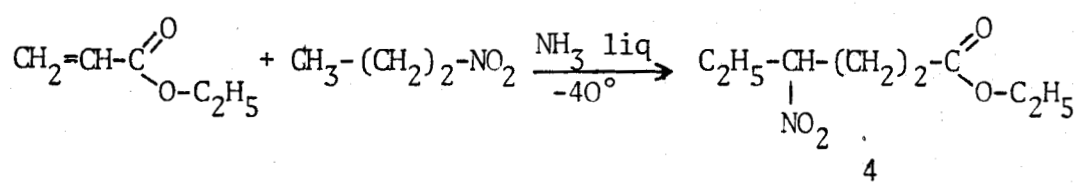
En présence de diméthylamine, le dérivé dihalogéné 2a fournit par réaction de SCHOLTZ et FRIEMEHLT (4) le bromure de triméthyl-1,1,2 pyrrolidinium 3a :



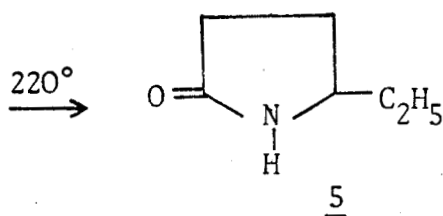
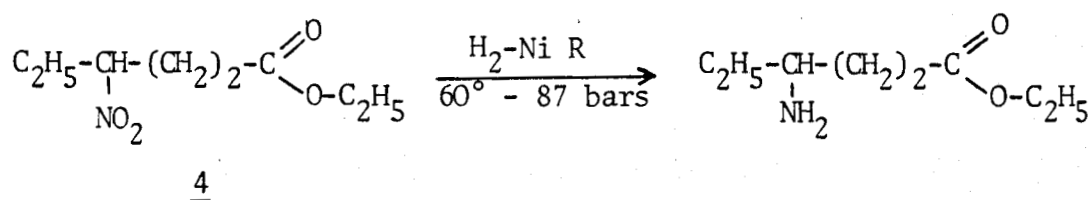
2°) SYNTHÈSE DE L'IODURE DE DIMETHYL-1,1 ÉTHYL-2 PYRROLIDINIUM.

Devant la difficulté d'obtention des alcoyl-2 tétrahydrofurannes, nous avons envisagé une autre méthode de synthèse.

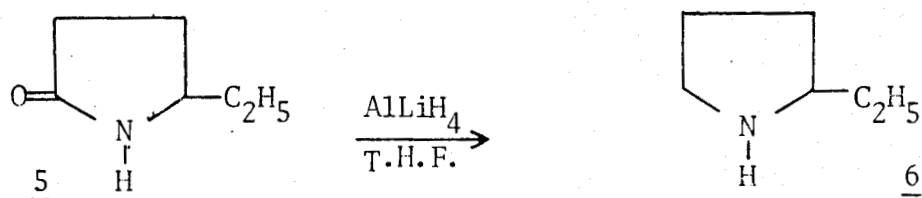
La préparation des nitro-4 esters par condensation d'un ester acrylique sur une nitroparaffine est bien connue, (5), (6), (7); en travaillant dans l'ammoniac liquide, la durée de la réaction est considérablement diminuée (8) ; en utilisant un excès de nitro-1 propane on obtient le nitro-4 hexanoate d'éthyle 4 :



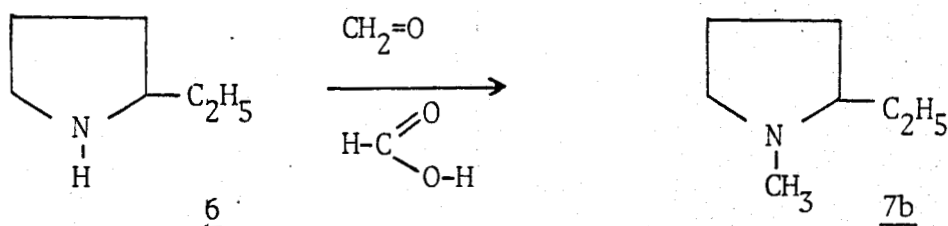
L'hydrogénation de ce nitroester en présence de nickel de Raney à 60° à l'autoclave fournit l'aminoester correspondant que l'on cyclise ensuite à chaud en pyrrolidone 5 (6) :



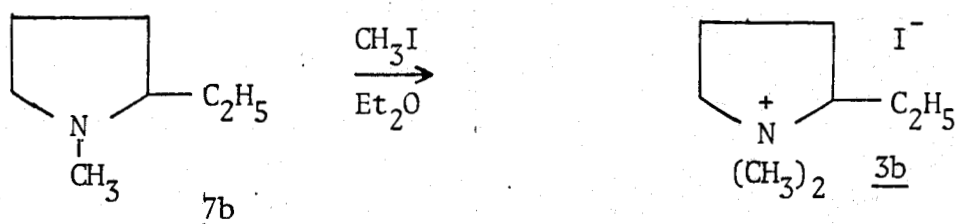
Cette pyrrolidone est réduite à l'aide d'aluminohydrure de lithium (6) au reflux du tétrahydrofuranne en pyrrolidine 6 :



On passe ensuite à la méthyl-1, éthyl-2 pyrrolidine 7b par une réaction du type ESCHWEILLER-HESS-CLARKE :

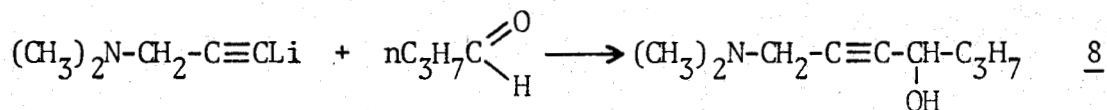
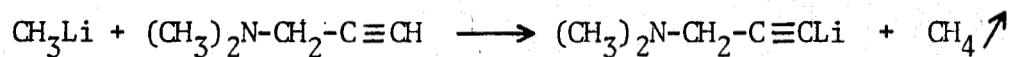
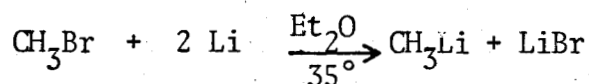


Par addition d'iodure de méthyle dilué dans l'éther on passe au pyrrolidinium 3b :

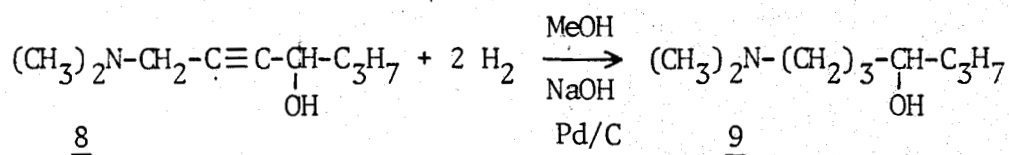


3°) SYNTHÈSE DU CHLORURE DE DIMETHYL-1,1 PROPYL-2 PYRROLIDINIUM.

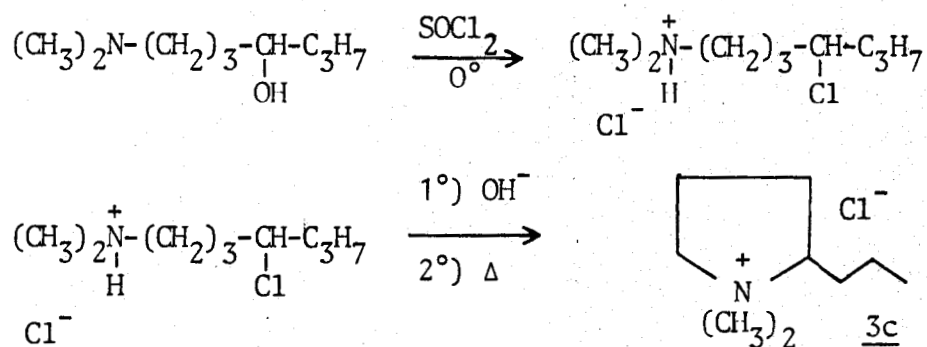
La méthode précédente n'est plus rentable car le nitro-1 butane et ses homologues supérieurs ne sont pas commerciaux. Récemment, COUTURIER et AL SAADI (9) ont préparé avec de bons rendements des aminoalcools propargyliques-1,4, par action d'un dérivé carbonylé sur la diméthylpropargylamine lithiée : on obtient ainsi le diméthylamino-1 heptyne-2 ol-4 8 en condensant l'organométallique avec le butanal :



8 est hydrogéné sur palladium-charbon dans la soude méthanolique en diméthylamino-1 heptanol-4 9 :

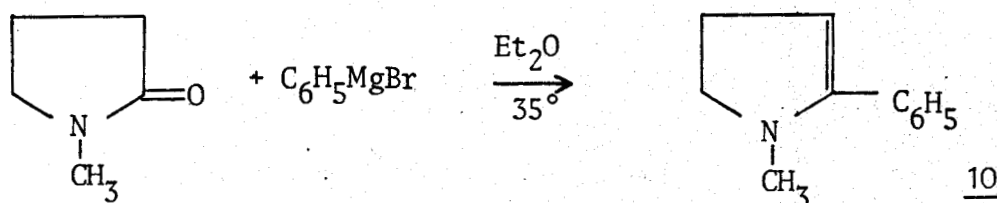


L'action du chlorure de thionyle sur l'aminoalcool 9 conduit aisément au chlorhydrate d'amine C-chlorée. En présence d'un excès de soude, l'amine est libérée de son sel et la cyclisation de GABRIEL (réaction d'HOFMANN intramoléculaire) se produit vers 80° pour fournir le chlorure de diméthyl-1,1 propyl-2 pyrrolidinium 3c :

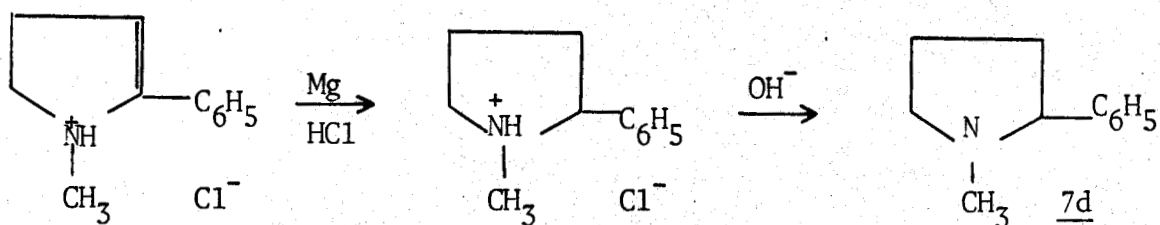


4°) SYNTHÈSE DE L'IODURE DE DIMÉTHYL-1,1 PHÉNYL-2 PYRROLIDIUM.

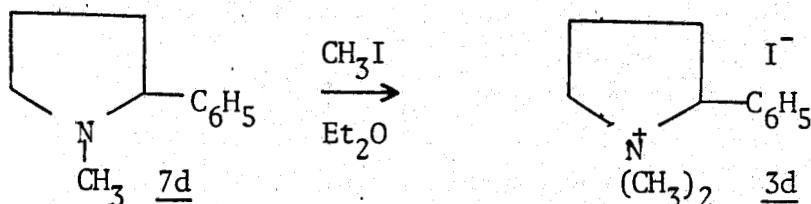
Il a été préparé selon le mode opératoire de CRAIG (10) par action du bromure de phénylmagnésium sur la méthyl-1 pyrrolidone-2 : on obtient ainsi la méthyl-1 phényl-2 Δ 2 pyrroline 10 :



Après salification par l'acide chlorhydrique, la pyrroline 10 est réduite chimiquement par action de l'acide chlorhydrique sur le magnésium en tournures pour donner après libération de son sel par la soude la pyrrolidine 7d :



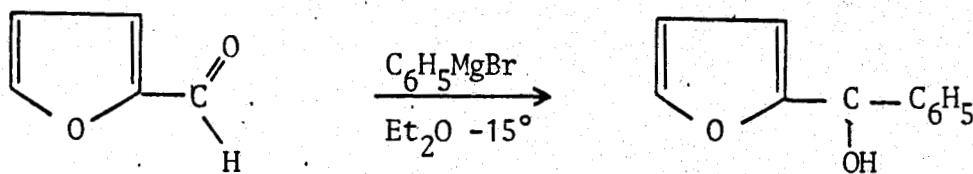
L'iodure de méthyle en solution étherée fournit le pyrrolidinium 3d :



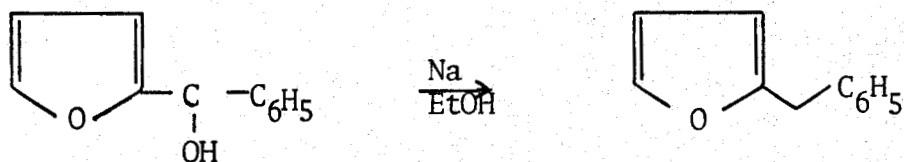
5°) SYNTHESE DU BROMURE DE DIMETHYL-1,1 BENZYL-2 PYRROLIDINIUM .

La méthode de COUTURIER et AL SAADI n'est plus applicable à ce cas particulier : en effet, il faudrait utiliser comme dérivé carbonylé, le phénylacétaldéhyde, or celui-ci s'énolise trop facilement en présence de diméthylpropargylamine lithiée et redonne le produit de départ au cours de l'hydrolyse finale : nous avons donc envisagé la synthèse à partir de dérivés furanniques.

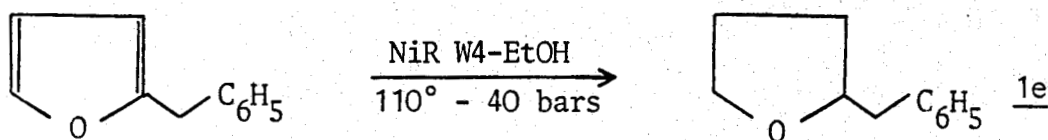
La synthèse des α -furannyl alcoyl carbinols se fait avec d'excellents rendements par condensation magnésienne sur le furfural (11) :



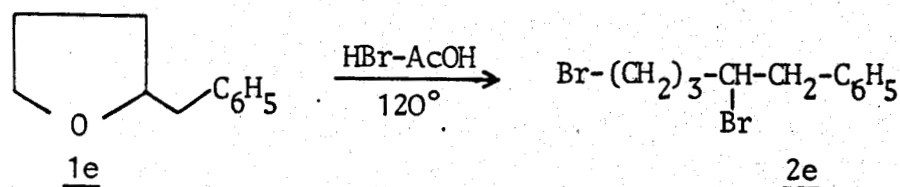
En général, le passage aux α -furannyl alcènes s'effectue avec des rendements médiocres (12), (13). Ce n'est pas le cas de l' α -furannyl phényl carbinol qui par action du sodium dans l'éthanol absolu est réduit en α -benzylfuranne (2) :



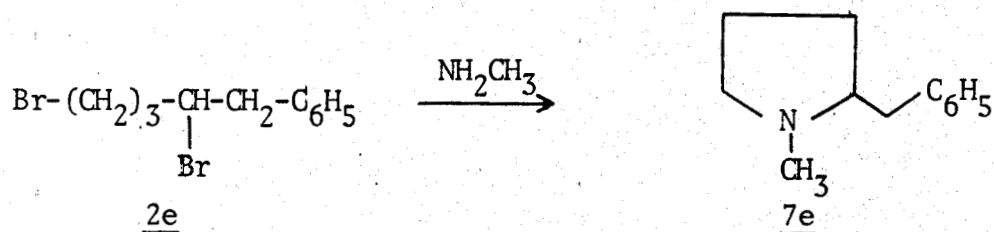
Puis par hydrogénation sur nickel de Raney (2) dans un volume d'éthanol (14) on passe à l' α -benzyl tétrahydrofuranne 1e :



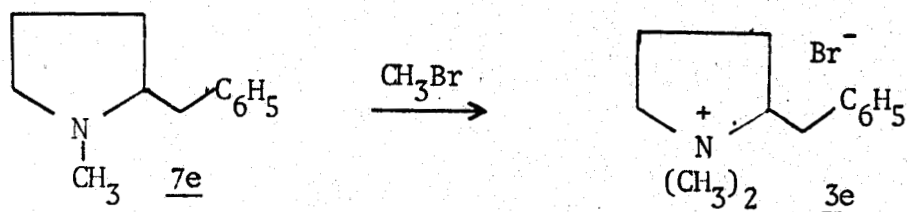
L'action de l'acide bromhydrique dans l'acide acétique permet d'obtenir le phényl-1 dibromo-2,5 pentane 2e :



que l'on cyclise en méthyl-1, benzyl-2 pyrrolidine 7e par action de la méthylamine:

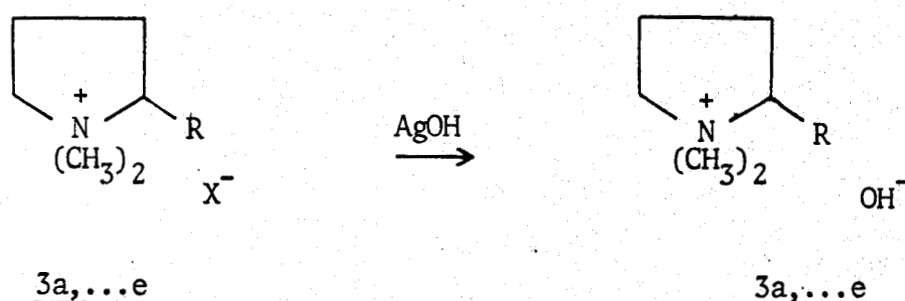


puis par action du bromure de méthyle, on passe à l'ammonium quaternaire correspondant 3e. Lors de la synthèse directe de l'ammonium quaternaire 3e par réaction du dérivé dihalogéné 2e sur la diméthylamine, il est assez laborieux de séparer ce derniers des sels minéraux présents dans le milieu, aussi a-t-on intérêt à préparer 3e en passant par 7e:

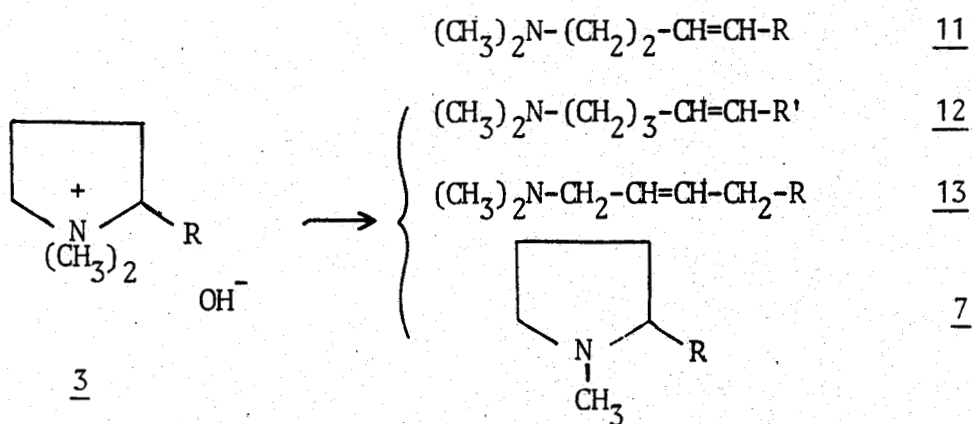


II - DECOMPOSITION DES HYDROXYDES DE DIMETHYL-1,1 ALKYL-2 ; PHENYL-2
ET BENZYL-2 PYRROLIDINIUMS

Les hydroxydes d'ammoniums quaternaires sont synthétisés à partir des halogénures par l'action de l'hydroxyde d'argent fraîchement préparé :



Ces composés sont stables en solution aqueuse diluée ; les solutions sont concentrées sous vide partiel et le résidu se décompose aisément entre 50-90° suivant les hydroxydes. Le pyrolysats est distillé sous vide, ses constituants sont analysés en C.P.V. et identifiés par leurs temps de rétention ainsi que par leurs constantes physiques et spectroscopiques :



-R = -CH₂-R'

a : -R = -Cl₃

d : -R = -C₆H₅

b : -R = -C₂H₅

e : -R = -CH₂-C₆H₅

c : -R = -nC₃H₇

COMPOSITION DU PYROLYSAT EN MOLES %

Bases	Rdt	<u>7</u>	<u>11 Z</u>	<u>11 E</u>	<u>12 Z</u>	<u>12 E</u>	<u>13</u>	divers	Temp.
<u>3a</u>	80	-	-	-		100	-	-	55°
<u>3b</u>	80	-		15		84	-	1	80°
<u>3c</u>	64	4		15		81	-	-	110°
<u>3d</u>	87	2	2	90	-	-	6	-	60°
<u>3e</u>	77	-	-	-	-	98	-	2	90°



III - INTERPRETATION DES RESULTATS

HASIAK (1b) a montré que la pyrolyse des hydroxydes de diméthyl-1,1 pipéridiniums substitués en 2 conduisait principalement au clivage de la liaison C_2-N^+ plus polarisée que la liaison C_6-N^+ , l'hydrogène équatorial se prêtant particulièrement à une trans-élimination. Lorsque les hydrogènes de la chaîne latérale en β par rapport à l'azote sont rendus plus acides par une fonction vinyle, acétynyle ou aromatique, ils sont éliminés plus facilement que les hydrogènes en 3 et 5 du cycle.

1°) PYROLYSE DE L'HYDROXYDE DE 3a

Le produit principal obtenu lors de cette pyrolyse : le diméthyl-amino-1 pentène-4 12a provient de l'attaque du nucléophile en 1' ; l'attaque est univoque comme dans le cas des hydroxydes d'éthylammoniums quaternaires. Le groupement méthyle, de par l'hyperconjugaison, est beaucoup plus réactif que les sites méthyléniques en 3 et 4. Nous retrouvons ici les résultats de LADENBURG, MUGDAN et BRZOSTOVICZ (15).

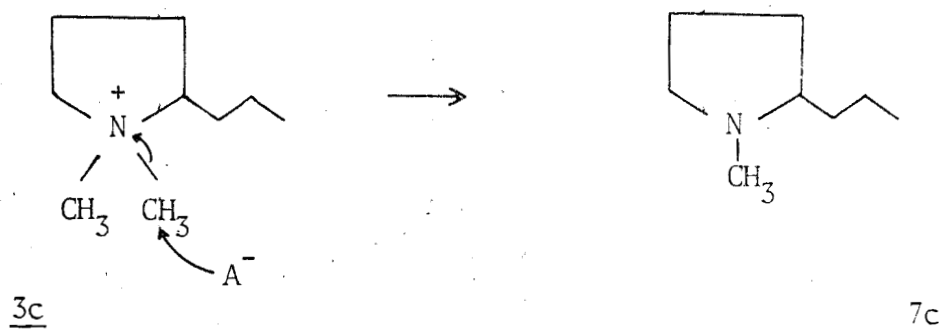
2°) PYROLYSE DES HYDROXYDES DE 3b et 3c

Les produits principaux, les amines 12b et 12c sont de préférence sous forme E : en effet, ces produits résultent de l'attaque du nucléophile sur un hydrogène du carbone en 1' et pour des raisons d'ordre stérique, le groupement (R') porté par ce carbone sera de préférence orienté vers l'extérieur du cycle.

Quant à l'attaque sur le carbone en 3, moins importante que la précédente, car les liaisons C_2-N^+ et C_3-H ne sont pas exactement antiparallèles, comme le montre des études R.M.N. sur des appareils à 300 MHz (16), elle conduit de manière prépondérante aux amines éthyléniques 11b et 11c sous forme E. L'autre configuration demanderait une énergie trop importante pour faire basculer la chaîne latérale en position pseudo-axiale.

La pyrrolidine 7c provient d'une substitution de type S.N.2 sur

les méthyles portés par l'ammonium quaternaire :



3°) PYROLYSE DE L'HYDROXYDE DE 3d

L'absence de protons en 1' sur la chaîne latérale, rend l'attaque sur le carbone en 3 univoque pour donner 11d Z et 11d E. Pour les mêmes raisons que ci-dessus, 11d E est largement prépondérant.

La formation de l'amine 13d ne peut s'expliquer par l'élimination d'un hydrogène sur le carbone en γ de l'azote, puisque ce carbone est aussi en β cette attaque conduirait au diméthylamino-1 phényl-1 butène-3 que nous n'avons pas décélé. Il faut donc attribuer cette formation d'amine éthylénique non conjuguée 13d à une isomérisation de 11d dans le milieu basique par l'intermédiaire du carbanion allylique. HASIAK (17) et BENATTAR (18) avaient déjà observé ce phénomène lors de la pyrolyse des hydroxydes de diméthyl-1,1 phényl-2 pipéridinium et de diméthyl-1,1 métatolyl-2 pipéridinium. Un fait analogue avait été signalé par COPE et coll. (19).

4°) PYROLYSE DE L'HYDROXYDE DE 3e

La formation des produits de pyrolyse s'explique par un raisonnement identique à celui qui a été effectué à propos de la pyrolyse de 3a. Le diméthylamino-1 phényl-5 pentène-4 provient de l'attaque du nucléophile en 1' : cette attaque est elle aussi univoque car les hydrogènes en 1' sont dans ce cas des hydrogènes benzyliques, donc beaucoup plus acides que les hydrogènes du cycle. Pour les mêmes raisons que celles exposées lors de la pyrolyse de 3b et 3c, l'élimination est stéréosélective car le groupement R' est ici un groupement phényle trop encombrant pour venir

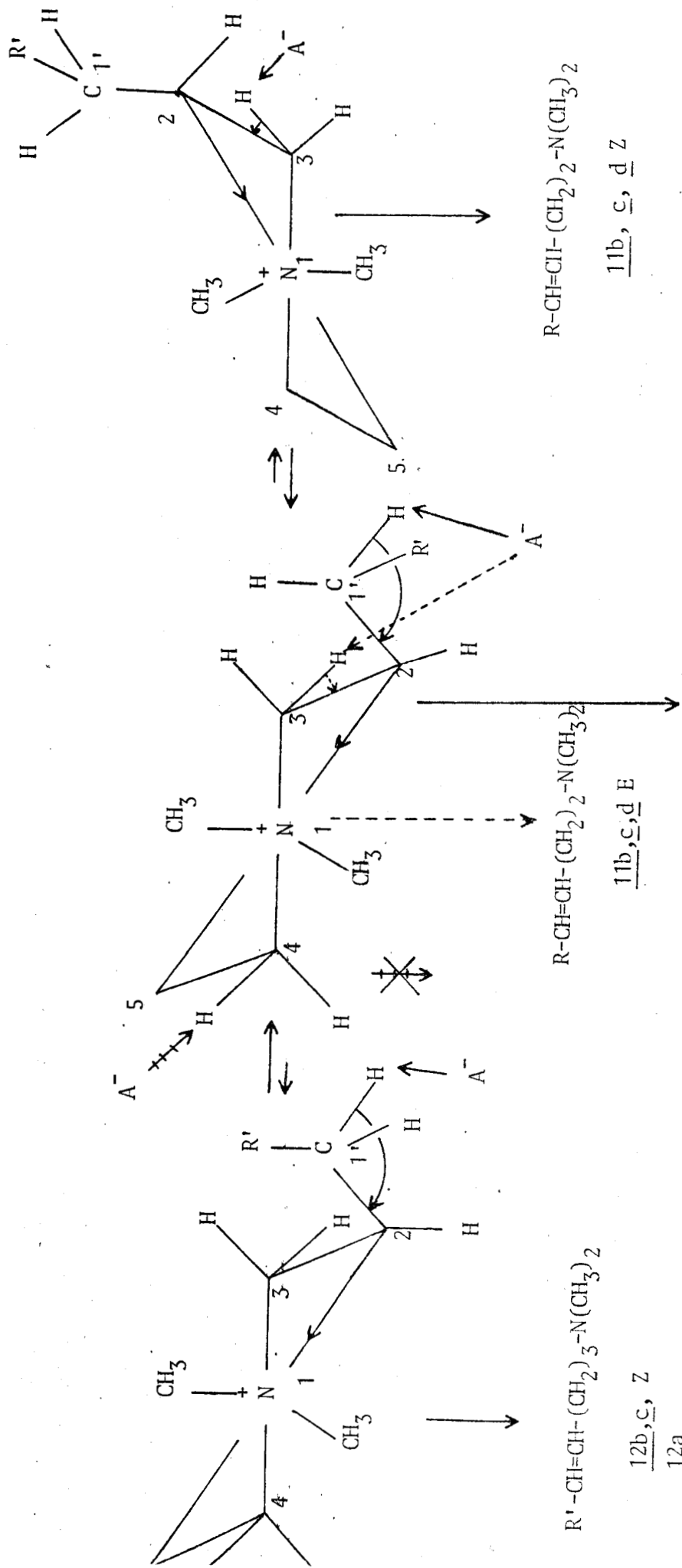
recouvrir le cycle azoté : de ce fait 12e est uniquement sous forme E.

On constate donc que lors de la pyrolyse des hydroxydes de pyrrolidiniums étudiés, l'élimination par attaque nucléophile d'un hydrogène benzylique en 1' (3e) est exclusive ; il en est de même de la décomposition par attaque d'un hydrogène d'un méthyle en α (3a), le pyrrolidinium 3a est d'ailleurs analogue à un éthyl ammonium quaternaire.

Dans les autres cas l'élimination par attaque d'un hydrogène de l'hétérocycle en β est très défavorisée par rapport à celle qui résulte de l'élimination de $H_{1'}$, les hydrogènes du cycle ne pouvant être rigoureusement antiparallèles à $C_{\alpha}-N^{+}$.

On n'a pas observé de décomposition des bases par attaque nucléophile de l'hydrogène pseudo-équatorial en 4, même dans le cas de 3d dont la décomposition ne peut faire intervenir un hydrogène de la chaîne latérale. On vérifie donc que l'attaque de l'hydrogène pseudo-équatorial en 3 est plus efficace que celle de l'analogue en 4, ce qui ne peut être dû qu'à l'augmentation de la polarisation de C_2-N^{+} par l'effet donneur du substituant en 2.

La décomposition des bases pyrrolidiniums quaternaires par attaque d'un hydrogène en 1' constitue une bonne méthode de préparation des diméthylamino-1 alcènes-4.



- a : R = -Cl₃ R' = -H
- b : R = -C₂H₅ R' = -CH₃

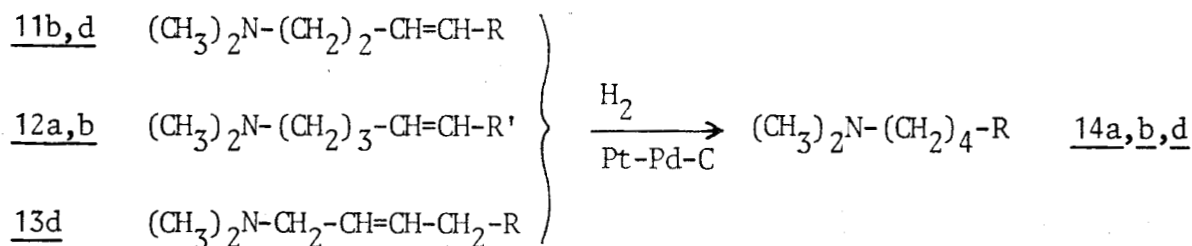
- c : R = -C₇H₇ R' = -C₂H₅
- d : R = -C₆H₅ R' = -C₆H₅

- e : R = -CH₂-C₆H₅ R' = -C₆H₅



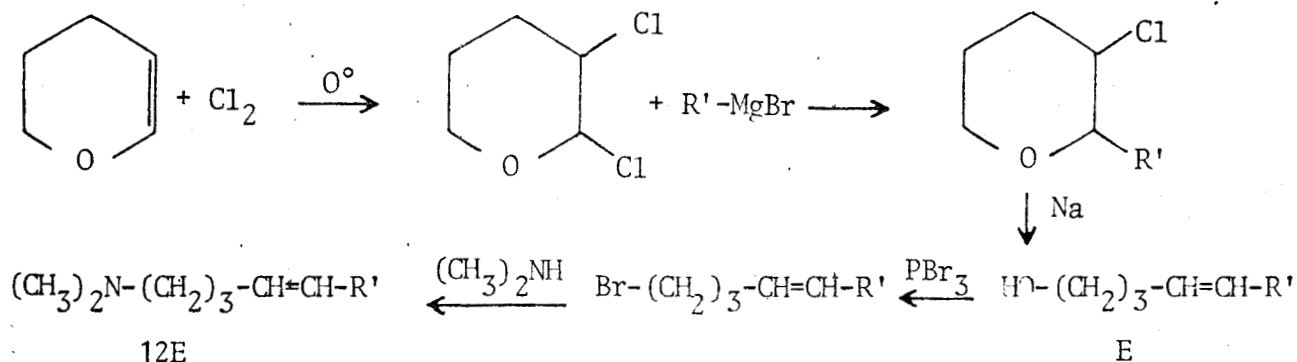
IV - ANALYSE DES PYROLYSATS - IDENTIFICATION DES PRODUITS1°) PYROLYSE DE L'HYDROXYDE DE 3a

L'amine éthylénique 12a bien connue est caractérisée par ses constantes physiques et spectroscopiques. Son picrate a un point de fusion inchangé en mélange avec un échantillon authentique provenant de la pyrolyse de l'hydroxyde de diméthyl-1,1 pipéridinium. L'hydrogénation de 12a conduit au diméthylamino-1 pentane comparé en C.P.V. à un échantillon authentique. Nous avons fréquemment vérifié la position de l'atome d'azote par hydrogénation catalytique de la fonction éthylénique :

2°) PYROLYSE DES HYDROXYDES DE 3b et 3c

Pour les amines 11b et 12b le squelette carboné a été déterminé par hydrogénation puis comparaison avec un échantillon authentique de diméthylamino-1 hexane (14b).

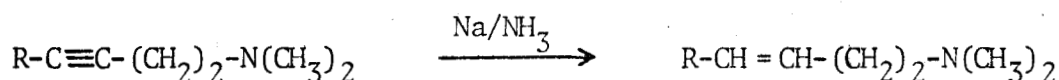
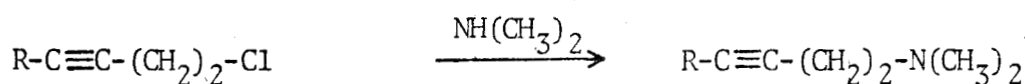
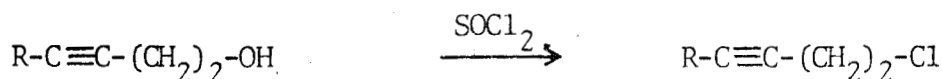
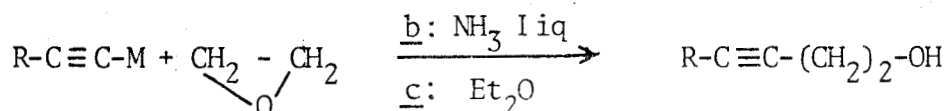
Les amines 12b et 12c ont été identifiées par comparaison en C.P.V. avec des échantillons synthétisés d'après le mode opératoire suivant inspiré des travaux de RIOBE (20) :



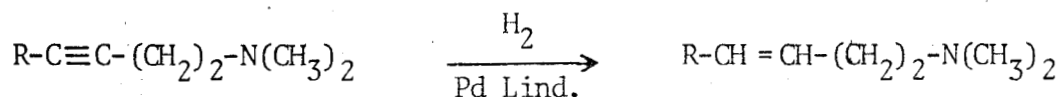
b : R' = -CH₃

c : R' = -C₂H₅

Les amines 11b et 11c ont été identifiées par comparaison en C.P.V. avec des échantillons synthétisés suivant les modes opératoires inspirés des travaux de SONDHEIMER (21), SCHULTZ et GOES (22), STOLL et ROUVE (23) et NEWMAN et WOTIZ (24) :



11b E



11b Z ; 11c Z

b : R = -C₂H₅

M = Na

c : R = -nC₃H₇

M = MgBr

Il n'a pas été possible de pousser plus avant la détermination de structure des amines 11b et 12b d'une part, 11c et 12c d'autre part, car les composants de chaque paire ont des points d'ébullition proches, et en C.P.V. des temps de rétention identiques. Dans le premier cas la composition a été déterminée à l'aide du spectre R.M.N. : l'isomère 11b possède un méthyle aliphatique qui résonne dans la région des $\delta = 1,0$ ppm tandis que pour l'isomère 12b ce méthyle est allylique et résonne dans la région des $\delta = 1,6$ ppm (Référence : T.M.S).

Ce mode d'analyse n'est plus applicable au cas de 11c et de 12c : ces deux isomères possédant des spectres R.M.N. trop semblables. Nous avons dans ce cas déterminé la composition à l'aide de la spectrographie de masse en utilisant les pics relatifs aux fragments $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^+$ ($M = 112$) et $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^+$ ($M = 126$). L'importance de chaque isomère a été calculée par comparaison avec le spectre d'un mélange de composition connue.

La pyrrolidine 7c a été identifiée à l'aide d'un échantillon authentique provenant de la pyrolyse du chlorure correspondant et sa proportion dans le brut de pyrolyse déterminée par intégration des aires des pics en C.P.V.

3°) PYROLYSE DE L'HYDROXYDE DE 3d

Lors de la pyrolyse de l'hydroxyde de diméthyl-1,1 phényl-2 pyrrolidinium, l'amine 11d E, produit principal de la réaction a été facilement isolée par distillation sur colonne à bande tournante. Son hydrogénation conduit au diméthylamino-1 phényl-4 butane 14d comparé à un échantillon de structure connue.

La position de la double liaison est vérifiée par la valeur de la réfraction moléculaire (exaltation par rapport à la théorie d'environ 2 unités due à la conjugaison de la double liaison avec le noyau aromatique); le spectre I.R. possède les fréquences caractéristiques d'une double liaison trans conjuguée avec le noyau aromatique et le spectre R.M.N. une constante de couplage des hydrogènes vicinaux en position trans.

A l'aide de la C.P.V.P. on isole un mélange de 11d Z et de 13d qui ne donne en C.P.V. qu'un seul pic. Les deux isomères se différencient en R.M.N. par la position du massif des protons éthyléniques : vers $\delta = 5,60$ ppm pour 13d et vers $\delta = 6,40$ ppm pour 11d Z, la proportion des deux isomères est déterminée par l'intégration du spectre R.M.N.

Le mélange de 11d et 13d s'hydrogène en un seul composé : 14d.

La pyrrolidine 7d a été identifiée en C.P.V. à l'aide d'un échantillon authentique provenant de la synthèse de l'iodure 3d. Sa proportion a été déterminée par intégration des aires des pics de la C.P.V. du pyrolysat.

4°) PYROLYSE DE L'HYDROXYDE DE 3e

L'identification a été effectuée de la même manière que pour 3a.
En complément, il a été fait une identification en C.P.V. à l'aide d'un échantillon de référence provenant de la pyrolyse de l'hydroxyde de diméthyl-1,1 phényl-2 pipéridinium effectuée par HASIAK (17).

PARTIE EXPERIMENTALE

Les chromatographies analytiques en phase vapeur ont été effectuées à l'aide d'un appareil Perkin Elmer type F 20. Nous avons utilisé une colonne de longueur 2m, de diamètre 1/8", remplie de Chromosorb P 60/80 mesh, à 15 % de Carbowax et 5 % de potasse. Nous avons aussi employé pour l'analyse des dérivés halogénés un appareil Girdel G 3000 à catharomètre muni d'une colonne de mêmes dimensions mais remplie de Chromosorb P 60/80 mesh, à 10 % de SE 30. Dans les deux cas l'enregistrement et l'intégration des pics étaient effectués à l'aide d'un appareil Hewlett-Packard H.P. 3380 A.

Les séparations par chromatographie préparative ont été effectuées sur l'appareil Girdel G 3000 muni d'un collecteur de fractions ; nous avons utilisé une colonne en aluminium de 6 m de longueur et de 3/8" de diamètre garnie de Carbowax et de potasse dans les proportions 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 ont été effectués, soit par gravimétrie, soit par potentiométrie à l'aide d'une solution titrée de nitrate d'argent. Les analyses élémentaires ont été faites par le laboratoire de microanalyse du C.N.R.S.

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

Les spectres R.M.N. ont été enregistrés sur un appareil Varian A 60 ou T 60 ; la référence interne étant le tétraméthylsilane, sauf en ce

qui concerne les sels d'ammoniumsquatérinaires en solution dans l'eau lourde pour lesquels la référence interne était le sel de sodium de l'acide (tri-méthylsilyl)-3 propane sulfonique.

Les points de fusion des produits stables ont été pris en tubes capillaires à l'aide d'un appareil Mettler FP 1. Les points de fusion instantanée ont été déterminés au bloc de cuivre de Maquenne.

Les spectres de masse des amines 11c et 12c ont été effectués à l'Université de Paris VI sur un appareil Hitachi RMU 6 E.

A - SYNTHÈSE DES SELS DE PYRROLIDIINIUMS SUBSTITUÉS EN 2.1°) SYNTHÈSE DU BROMURE DE TRIMÉTHYL-1,1,2 PYRROLIDIINIUM.a) Dibromo-1,4 pentane 2a

Il est préparé suivant (3) à partir de 0,5 mole de méthyl-2 tétrahydrofuranne auquel on additionne la quantité stoechiométrique de tribromure de phosphore. On porte à reflux durant 2 heures. Ensuite on laisse revenir le mélange à l'ambiante, dilue avec 200 cm³ d'éther puis filtre sur büchner pour éliminer le trioxyde de phosphore formé. La solution est neutralisée par une solution aqueuse de K₂CO₃, séchée sur CaCl₂ et distillée avec un rendement de 39 %.

Dibromo-1,4 pentane 2a C₅H₁₀Br₂

E_b₂₃ = 94° ; n_D²³ = 1,5075.

Litt. (3) : E_b₉ = 79-80° ; n_D²⁰ = 1,5087.

b) Bromure de triméthyl-1,1,2 pyrrolidinium 3a

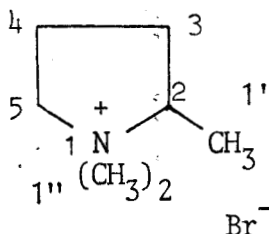
Il est préparé à partir de 0,1 mole de dibromo-1,4 pentane et de 0,25 mole de diméthylamine en solution benzénique. Le tube scellé est porté à 30° pendant 75 h. Les sels sont ensuite dissous par l'eau, on libère la diméthylamine en excès de son bromhydrate par addition de potasse, extrait à l'éther le dérivé dibromé qui n'aurait pas réagi et la diméthylamine en excès. On neutralise par HBr, évapore à sec, reprend par l'alcool absolu pour éliminer le bromure de potassium par filtration, puis après avoir chassé le solvant, on sèche et recueille 18,77 g de pyrrolidinium : soit un rendement de 97 %.

Bromure de triméthyl-1,2,2 pyrrolidinium 3a C₇H₁₆BrN

F_{inst.} = 388°.

Analyse : Br^- % calc. : 41,76 ; tr. : 41,19.

R.M.N. (D_2O) :



$\delta = 1,25-1,50$ ppm massif d'intensité 3 : proton en 1'.

$\delta = 1,75-2,60$ ppm massif d'intensité 4 : protons en 3 et 4.

$\delta = 2,90$ ppm singulet d'intensité 3 : protons du carbone pseudo-axial en 1''.

$\delta = 3,15$ ppm singulet d'intensité 3 : protons du carbone pseudo-équatorial en 1''.

$\delta = 3,35-4,00$ ppm : massif d'intensité 3 : protons en 2 et 5.

2°) SYNTHÈSE DE L'IODURE DE DIMETHYL-1,1 ETHYL-2 PYRROLIDINIUM.

a) Nitro-4 hexanoate d'éthyle 4

Il est préparé suivant (8) par addition de nitro-1 propane sur l'acrylate d'éthyle dans l'ammoniac liquide avec un rendement de 80 %.

Nitro-4 hexanoate d'éthyle 4 $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_4$

$\text{Eb}_{0,7} = 87^\circ$; $n_D^{23} = 1,4350$; Litt. (8) : $\text{Eb}_1 = 90-91^\circ$.

b) Ethyl-5 pyrrolidone-2 5

Préparée suivant (6) par hydrogénation de 4 en aminoester sur nickel de Raney puis cyclisation à chaud ; rendement 90 %.

Ethyl-5 pyrrolidone-2 5 C₆H₁₁NO

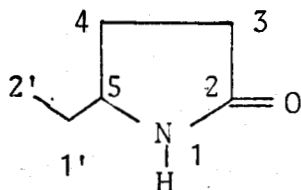
$$E_{b12} = 136^\circ ; n_D^{23} = 1,4762 ; d_4^{23} = 1,0176.$$

$$\text{Litt. (6) : } E_{b12} = 136^\circ ; (25):n_D^{22} = 1,4707.$$

$$\text{R.M. : calc. : } 31,32 ; \text{tr. : } 31,37.$$

I.R. : 3300 cm ⁻¹	(TF)	∨ N-H amide II
1690 cm ⁻¹	(TF)	∨ C=O lactame
1280 cm ⁻¹	(F)	δ $\overset{\text{O}}{\parallel}$ C-N-H amide II

R.M.N. (CCl₄) :



δ = 0,75-1,10 ppm : massif d'intensité 3 : protons en 2'.

δ = 1,25-1,60 ppm : massif d'intensité 2 : protons en 1'.

δ = 1,60-2,10 ppm : massif d'intensité 2 : protons en 4.

δ = 2,10-2,40 ppm : massif d'intensité 2 : protons en 3.

δ = 3,30-3,80 ppm : 5 raies d'intensité 1 : proton en 5.

δ = 8,50 ppm : singulet d'intensité 1 qui disparaît par addition d'eau lourde : proton en 1.

c) Ethyl-2 pyrrolidine 6

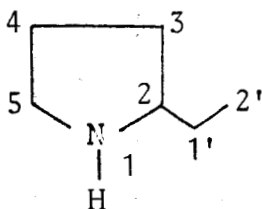
Préparée suivant (6) par réduction de 5 à l'aide d'alumino-hydrure de lithium au reflux du tétrahydrofurane avec un rendement de 87 %.

Ethyl-2 pyrrolidine 6 $C_6H_{13}N$

$Eb_{430} = 96^\circ$; $n_D^{23} = 1,4400$.

Litt. (26) : $Eb_{752} = 122-3^\circ$; $n_D^{20} = 1,4420$.

R.M.N. (CCl_4) :



$\delta = 0,70-1,10$ ppm : massif d'intensité 3 : protons en 2'.

$\delta = 1,10-2,00$ ppm : massif d'intensité 7 avec un singulet à

$\delta = 1,65$ ppm qui disparaît par addition d'eau lourde : protons en 1, 3, 4 et 1'.

$\delta = 2,50-3,10$ ppm : massif d'intensité 3 : protons en 2 et 5.

d) Méthyl-1 éthyl-2 pyrrolidine 7b

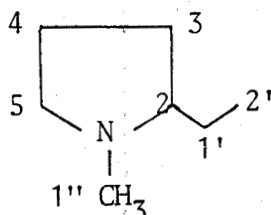
Obtenu à partir de 6 par la méthode générale HESS-ESCHWEILLER-CLARKE avec un rendement de 92 %.

Méthyl-1 éthyl-2 pyrrolidine 7b $C_7H_{15}N$

$Eb_{230} = 85^\circ$; $n_D^{23} = 1,4315$.

Litt. (26) : $Eb_{760} = 124,5-125^\circ$; $n_D^{20} = 1,4338$.

R.M.N. (CCl_4) :



$\delta = 0,65-1,05$ ppm : triplet d'intensité 3 : protons en 2'.

$\delta = 1,05-2,10$ ppm : massif d'intensité 8 : protons en 2 pseudo-axial, 3, 4, 5 pseudo-axial, 1'.

$\delta = 2,20$ ppm : singulet d'intensité 3 : protons en 1''.

$\delta = 2,80-3,10$ ppm : massif d'intensité 1 : proton en 5 pseudo-équatorial.

Picrate $C_{13}H_{18}N_4O_7$

Recristallisé dans l'alcool absolu.

F = $174,6^\circ$; Litt. (26) = $170-1^\circ$.

e) Iodure de diméthyl-1,1 éthyl-2 pyrrolidinium 3b

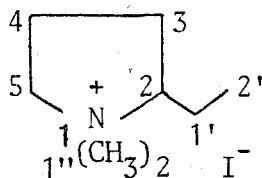
A 0,396 mole d'amine 7b diluée dans 300 cm^3 d'éther, on additionne 150 % de la théorie d'iodure de méthyle. On agite 12 heures, filtre et essore : on obtient 100 g de 3b soit un rendement de 99 %.

Iodure de diméthyl-1,1 éthyl-2 pyrrolidinium 3b $C_8H_{18}IN$

F_{inst} = 241° .

Analyse : I^- % calc. : 49,74 ; tr. : 49,86 (gravimétrie).

R.M.N. (D_2O) :



$\delta = 0,85-1,20$ ppm : triplet d'intensité 3 : protons en 2'.

$\delta = 1,20-2,50$ ppm : massif d'intensité 6 : protons en 3, 4 et 1'.

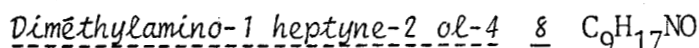
$\delta = 2,50-3,80$ ppm : massif d'intensité 9 dont deux singulets à

$\delta = 2,90$ et $\delta = 3,15$ ppm : protons en 2 pseudo-axial, 5 pseudo-axial et pseudo-équatorial, de 1'' pseudo-axial et de 1'' pseudo-équatorial.

3°) SYNTHÈSE DU CHLORURE DE DIMETHYL-1,1 PROPYL-2 PYRROLIDINIUMa) Diméthylamino-1 heptyne-2 ol-4 8

Dans un réacteur muni d'une agitation mécanique, et d'un réfrigérant, on place 6,94 g de lithium finement divisé (1 atome-gramme) recouvert de 100 cm³ d'éther anhydre. On fait barboter 51 g de bromure de méthyle (0,533 mole) et on laisse à reflux jusqu'à ce que le lithium soit disparu. Afin d'éviter que le bromure de méthyle ne s'évapore le réfrigérant ascendant est refroidi à -20°.

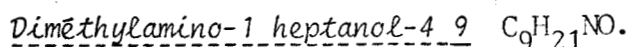
Après disparition du lithium on ajoute 0,45 mole de diméthylpropargyl amine (37,40 g), vérifie que la réaction est complète en mesurant le volume de méthane dégagé, puis on additionne 0,333 mole de butanal (24,03 g). On laisse à reflux une demi-heure et hydrolyse par de l'eau, sépare la phase aqueuse de la phase étherée, extrait en continu l'aminool 8 de la phase aqueuse durant une nuit, réunit les solutions étherées, sèche sur K₂CO₃, évapore le solvant et distille à la pompe à palettes avec un rendement de 70 %.



$$\text{Eb}_{0,7} = 86^\circ ; \text{Litt. (9)} : \text{Eb}_{0,4} = 84-5^\circ.$$

b) Diméthylamino-1 heptanol-4 9

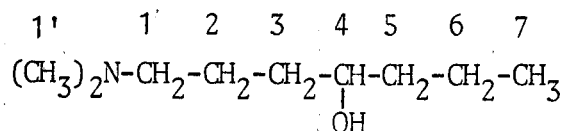
On effectue l'hydrogénation de 61,5 g de 8 (0,396 mole) à l'aide d'un catalyseur au palladium déposé sur charbon en utilisant comme solvant 60 cm³ de soude méthanolique (0,106 M) pour limiter l'hydrogénolyse des fonctions propargyliques. Après avoir fixé la quantité théorique d'hydrogène on filtre le catalyseur, neutralise à l'acide chlorhydrique 6N 90 % de la quantité de la soude présente, décante, sèche sur K₂CO₃, filtre puis distille avec un rendement de 90 %.



$$\text{Eb}_{12} = 101^\circ ; \text{Litt. (27)} : \text{Eb}_{12} = 101^\circ.$$

I.R. :	3420 cm ⁻¹	(TF)	v OH lié
	2820 cm ⁻¹	}	(TF) v N(CH ₃) ₂
	2725 cm ⁻¹		
	1040 cm ⁻¹	(TF)	δ C-O-H

R.M.N. (CCl₄) :



δ = 0,70 à 1,20 ppm : triplet mal résolu d'intensité 3 : protons en 7.

δ = 1,20 à 1,95 ppm : massif d'intensité 8 : protons en 2, 3, 5 et 6.

δ = 2,10 à 2,70 ppm : massif d'intensité 8 avec un singulet à

δ = 2,20 ppm : protons en 1 et 1'.

δ = 3,20 à 3,75 ppm : massif d'intensité 1 : proton en 4.

δ = 5,05 ppm : un singulet d'intensité 1 qui disparaît par addition d'eau lourde : proton hydroxylé.

Les caractéristiques de ce spectre sont en accord avec (27).

c) Chlorure de diméthyl-1,1 propyl-2 pyrrolidinium 3c

Le chlorhydrate d'ainoester chloré est obtenu par addition à 0° de chlorure de thionyle (excès : 20 %) dilué dans 1,5 volume de toluène sec sur 9 dissous dans 2 volumes du même solvant. On laisse une nuit sous agitation, porte une demi-heure à 60° et chasse sous vide partiel les produits volatils et une partie du toluène. Par action d'un excès de soude on libère vers 0° la fonction amine de son chlorhydrate. La phase organique est extraite deux fois à l'éther, rapidement séchée sur sulfate de sodium. La solution organique toluène-éther est portée à reflux vers 80° en maintenant le volume de la solution à 1 litre par mole de produit de départ, de façon à favoriser la réaction de GABRIEL (intramoléculaire)

par rapport à la réaction d'HOFMANN classique (intermoléculaire).

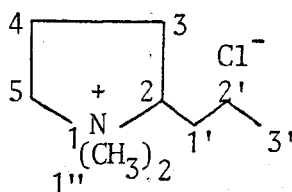
Le précipité obtenu est filtré et séché sous vide. Un échantillon analytique est obtenu à l'état pur par recristallisation du mélange alcool absolu-acétate d'éthyle.

Chlorure de diméthyl-1,1 propyl-2 pyrrolidinium 3c $C_9H_{20}ClN$

Rendement : 77 %. $F_{inst.} = 167^\circ$.

Analyse : Cl^- % calc. : 19,80 ; tr. : 19,95.

R.M.N. (D.M.S.O. D 6) :



$\delta = 0,60-1,05$ ppm : massif d'intensité 3 : protons en 3'.

$\delta = 1,05-1,75$ ppm : massif d'intensité 4 : protons en 1' et 2'.

$\delta = 1,75-2,40$ ppm : massif d'intensité 4 : protons en 3 et 4.

$\delta = 2,40-3,90$ ppm : massif d'intensité 9 dont deux singulets à

$\delta = 2,90$ et $\delta = 3,20$ ppm : protons en 2 pseudo-axial, 5

pseudo-axial, 5 pseudo-équatorial, de 1'' pseudo-axial et de 1'' pseudo-équatorial.

4°) SYNTHÈSE DE L'IODURE DE DIMETHYL-1,1 PHENYL-2 PYRROLIDIUM.

a) Méthyl-1 phényl-2 pyrrolidine 7d

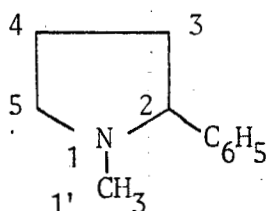
Elle est préparée en s'inspirant du mode opératoire de CRAIG (10) : dans un réacteur de 500 cm^3 , on place 20 g de magnésium (0,833 at.g) recouvert de 100 cm^3 d'éther anhydre ; on additionne 126 g de bromobenzène

(0,803 mole) dilué dans 200 cm³ d'éther. Lorsque la température de la solution est revenue à l'ambiante, on ajoute 40 g de méthyl-1 pyrrolidone-2 (0,404 mole) diluée dans un volume d'éther. On agite encore une heure puis hydrolyse par 130 cm³ d'acide chlorhydrique commercial dilué dans 240 cm³ d'eau. On élimine la phase étherée et hydrogène la pyrroline en pyrrolidine à l'aide de 20 g de magnésium en tournure ajouté à la phase aqueuse, puis on y additionne HCl jusqu'à dissolution complète du magnésium. On alcalinise à l'aide d'une lessive de soude et extrait la basé en continu par l'éther. Comme toute la pyrroline n'a pas été hydrogénée, on effectue une hydrogénation catalytique à froid sous 10 bars dans l'éthanol à l'aide de catalyseur à 8 % de platine et 2 % de palladium déposés sur charbon. On chasse l'alcool et distille.

Méthyl-1 phényl-2 pyrrolidine 7d C₁₁H₁₅N

Rendement : 53 % ; Eb₁₀ = 84° ; Litt. (10) : Eb₂₀ = 106°.

R.M.N. (CCl₄) :



δ = 1,25-2,40 ppm : massif d'intensité 8 avec un singulet à 2,10 ppm : protons en 1', 3, 4 et pseudo-axial en 5.

δ = 2,75-3,35 ppm : massif d'intensité 2 : proton benzylique pseudo-axial en 2 et proton pseudo-équatorial en 5.

δ = 6,90-7,60 ppm : massif d'intensité 5 : protons du cycle aromatique.

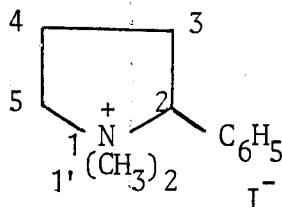
b) Iodure de diméthyl-1,1 phényl-2 pyrrolidinium 3d

Il est préparé comme 3b avec un rendement quantitatif.

Iodure de diméthyl-1,1 phényl-2 pyrrolidinium 3d $C_{12}H_{18}IN$

$F_{inst.} = 155^{\circ}$; Litt. (28) : $156-7^{\circ}$.

R.M.N. (D_2O) :



$\delta = 1,90-3,20$ ppm : massif d'intensité 11 avec 2 singulets à

$\delta = 2,75$ et $\delta = 3,15$ ppm : protons en 3, 4, pseudo-axial en 5, ainsi que de 1' pseudo-axial et pseudo-équatorial.

$\delta = 3,50-4,10$ ppm : massif d'intensité 2 : proton benzylique pseudo-axial en 2 et proton pseudo-équatorial en 5.

$\delta = 7,75$ ppm : singulet d'intensité 5 : protons du cycle aromatique.

5°) SYNTHÈSE DU BROMURE DE DIMETHYL-1,1 BENZYL-2 PYRROLIDINIUM.

a) Phényl α - furannyl carbinol :

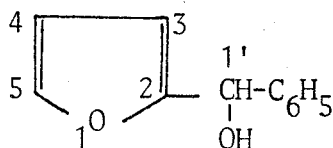
Il a été préparé suivant le mode opératoire de PAUL (11). Dans un réacteur de 2 litres avec agitation mécanique on place 35 g de magnésium (1,43 at.-g.) recouvert de 100 cm^3 d'éther et on additionne au reflux de l'éther 204 g de bromobenzène (1,30 mole) dilué dans 330 cm^3 d'éther anhydre. Lorsque la température est revenue à l'ambiante, on refroidit le réacteur vers -10° à l'aide d'un cryostat et on additionne 96 g de furfural (1 mole) fraîchement distillé, dilué dans un volume d'éther et refroidit à la même température. Après l'addition, on maintient encore 1/2 heure à -10° puis laisse revenir vers 0° ; on hydrolyse alors par 50 cm^3 d'eau, puis verse un mélange de 70g de chlorure d'ammonium et 100 cm^3 d'ammoniaque commerciale. On extrait à l'éther, sèche sur sulfate de sodium, évapore le solvant et distille avec un rendement de 90 %.

Phényl α -furannyl carbinol $C_{11}H_{10}O_2$

$Eb_{0,7} = 104^\circ$; $n_D^{23} = 1,5642$.

Litt. (11) : $Eb_6 = 130-133^\circ$; $n_D^{25} = 1,5522$.

R.M.N. (CCl_4) :



$\delta = 3,25-3,75$ ppm : massif d'intensité 1 qui disparaît par addition d'eau lourde : proton hydroxylé.

$\delta = 5,55$ ppm : un singulet d'intensité 1 : proton en 1'.

$\delta = 5,90-6,05$ ppm : doublet d'intensité 1 : proton en 3.

$\delta = 6,10-6,30$ ppm : massif d'intensité 1 : proton en 4.

$\delta = 7,10-7,60$ ppm : massif d'intensité 6 : proton en 5 et protons du cycle aromatique.

b) α -benzyl furanne :

Il a été préparé à partir de 20 g d' α -furannyl phényl carbinol (0,115 mole) suivant le mode opératoire de PAUL (2) par réduction de la fonction alcool par 20 g de sodium (0,87 at.g.) dans 170 cm³ d'alcool absolu. Lorsque tout le sodium est dissous, on laisse revenir à l'ambiante et maintient l'agitation pendant 1 heure. On hydrolyse par 100 cm³ d'eau puis sèche en éliminant l'eau sous forme d'azéotrope avec l'alcool et le benzène. On distille et récupère quantitativement l' α -benzyl furanne.

 α -benzyl furanne $C_{11}H_{10}O$

$Eb_{12} = 104^\circ$; $n_D^{23} = 1,5455$.

Litt. (2) : $Eb_{12} = 104^\circ$; $n_D^{15} = 1,54583$.

c) α -benzyl tétrahydrofuranne 1e :

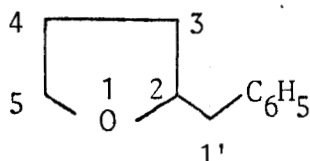
L'hydrogénation a été effectuée en s'inspirant du mode opératoire de PAUL (2) : 105 g d' α -benzyl furanne (0,664 mole) dilués par le même volume d'éthanol (14) sont hydrogénés à l'autoclave sur 18 g de nickel de Raney W4 à 110° sous 40 bars (29). Après filtration et distillation, on obtient un rendement de 93 %.

α -benzyltétrahydrofuranne 1e $C_{11}H_{14}O$.

$Eb_{11} = 108-109^\circ$; $n_D^{23} = 1,5201$.

Litt. (2): $Eb_{10} = 109-110^\circ$; $n_D^{11} = 1,5242$.

R.M.N. (CCl_4) :



$\delta = 1,30-2,00$ ppm : massif d'intensité 4 : protons en 3 et 4.

$\delta = 2,30-3,10$ ppm : massif d'intensité 2 : protons en 1'.

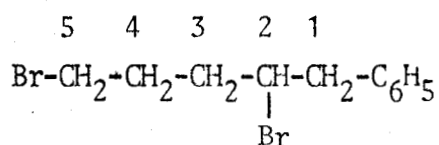
$\delta = 3,30-4,20$ ppm : massif d'intensité 3 : protons en 2 et 5.

$\delta = 7,20$ ppm : singulet d'intensité 5 : protons aromatiques.

d) Phényl-1 dibromo-2,5 pentane 2e :

Il est préparé suivant (2) . On a intérêt, après avoir chassé les solvants, à ne pas distiller le résidu car il se produit alors une deshydrohalogénéation partielle. Sur un échantillon analytique, on effectue une R.M.N.

Phényl-1 dibromo-2,5 pentane 2e $C_{11}H_{14}Br_2$



- $\delta = 1,50-2,50$ ppm : massif d'intensité 4 : protons en 3 et 4.
 $\delta = 3,00-3,60$ ppm : massif d'intensité 4 : protons en 1 et 5.
 $\delta = 3,80-4,40$ ppm : massif d'intensité 1 : proton en 2.
 $\delta = 7,00-7,40$ ppm : massif d'intensité 5 : protons aromatiques.

e) Méthyl-1 benzyl-2 pyrrolidine 7e

Au résidu précédent riche en 2e on ajoute 6 fois la quantité théorique de méthylamine en solution benzénique et on porte à l'autoclave à 80° durant une nuit. La masse est ensuite salifiée par HCl, extraite à l'éther pour récupérer les produits non basiques. La solution aqueuse est traitée avec un excès de soude, extraite à l'éther et fournit 7e avec un rendement de 54 % par rapport à l' α -benzyltétrahydrofuranne.

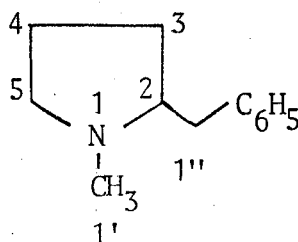
Méthyl-1 benzyl-2 pyrrolidine 7e $C_{12}H_{17}N$

$Eb_{12} = 114^\circ$; $n_D^{23} = 1,5160$.

Litt. (30) : $Eb_{10} = 113-4^\circ$.

Analyse : N % calc. : 7,99 ; tr. : 7,83.

R.M.N. (CCl_4) :



- $\delta = 1,20-2,35$ ppm : massif d'intensité 9 avec un singulet à
 $\delta = 2,30$ ppm : protons en 2 pseudo-axial, 3, 4, 5 pseudo-axial et 1'.
 $\delta = 2,35-3,20$ ppm : massif d'intensité 3 : protons en 1'' et proton pseudo-équatorial en 5.
 $\delta = 7,15$ ppm : singulet d'intensité 5 : protons aromatiques.

Picrate $C_{18}H_{20}N_4O_7$

F = 143,3° ; Litt. (30) = 144°.

Analyse : N basique % : calc. : 3,46 ; tr. : 3,45.

f) Bromure de diméthyl-1,1 benzyl-2 pyrrolidinium 3e :

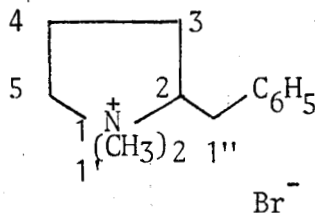
Préparé comme 3b mais en utilisant le bromure de méthyle que l'on fait barboter dans la solution étherée. On piège les gaz et les produits entraînés à l'aide d'un piège à carboglace et on les recycle. Le rendement est quantitatif.

Bromure de diméthyl-1,1 benzyl-2 pyrrolidinium 3e $C_{13}H_{20}BrN$

F_{inst.} = 178°.

Analyse : Br⁻ % calc. : 29,57 ; tr. : 29,59.

R.M.N. (D₂O) :



δ = 1,40-2,30 ppm : massif d'intensité 6 : protons en 2 pseudo-axial, 3, 4 et 5 pseudo-axial.

δ = 2,30-4,00 ppm : massif d'intensité 9 avec 2 singulets à

δ = 3,05 et δ = 3,20 ppm : protons en 5 pseudo-équatorial, de 1' pseudo-axial, 1' pseudo-équatorial et 1''.

δ = 7,40 ppm : singulet et d'intensité 5 : protons du noyau aromatique.

B - PYROLYSE DES HYDROXYDES DE PYRROLIDINIUMS SUBSTITUES EN 2.

1°) PYROLYSE DE L'HYDROXYDE DE TRIMETHYL-1,1,2 PYRROLIDINIUM.

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

Les sels d'argent filtrés, la solution est placée dans un tricol muni d'une entrée d'air, d'un thermomètre et surmonté d'une petite colonne crismer, puis concentrée sous vide en maintenant la température vers 40°.

Lorsque la solution d'hydroxyde est suffisamment concentrée, on élève la température jusqu'à décomposition de l'hydroxyde qui se produit à 55°.

Le pyrolysate est alors distillé sous pression réduite, extrait à l'éther, séché sur carbonate de potassium et distillé.

Le rendement et la composition du pyrolysate sont donnés en page 10.

Diméthylamino-1 pentène-4 12a $C_7H_{15}N$

$Eb_{763} = 117^\circ$; $n_D^{23} = 1,4185$; $d_4^{23} = 0,751$.

Litt. (31) : $Eb_{756} = 120^\circ$; $n_D^{17,5} = 1,4202$; $d_4^{17,5} = 0,7548$.

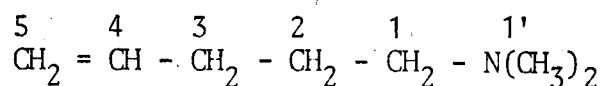
R.M. : calc. : 38,00 ; tr. : 38,04.

Analyse : N % calc. : 12,37 ; tr. : 12,15.

Indice d'hydrogène : calc. : 197,9 ; tr. : 205,9 (Pd/C/EtOH).

I.R. :	3120 cm^{-1}	(F) ν =CH ₂
	2850 cm^{-1} et 2750 cm^{-1}	(F) ν N(CH ₃) ₂
	1825 cm^{-1}	(tf) combinaison des
		δ -CH=CH ₂
	1650 cm^{-1}	(f) ν C=C
	990 cm^{-1}	(F) δ -CH=
	910 cm^{-1}	(F) δ =CH ₂

R.M.N. (CCl₄) :



$\delta = 1,30-1,75$ ppm : massif d'intensité 2 : protons en 2.

$\delta = 1,85-2,40$ ppm : massif d'intensité 10 (avec un singulet à

$\delta = 2,10$ ppm) : protons en 1, 3 et 1'.

$\delta = 4,80-5,20$ ppm : massif d'intensité 2 : protons en 5.

$\delta = 5,50-6,20$ ppm : massif d'intensité 1 : proton en 4.

Picrate C₁₃H₁₈N₄O₇

F = 76,6° ; Litt. (32) : 79-81°.

2°) PYROLYSE DE L'HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 ETHYL-2 PYRROLIDINIUM :

Le brut de pyrolyse est distillé sur colonne de Cadiot à bande tournante. Une fraction de coeur est hydrogénée sur Pd/C. Le seul produit d'hydrogénation est le diméthylamino-1 hexane, 14b identifié en C.P.V. par comparaison avec un échantillon de structure connue.

Le dosage des deux isomères a été effectué par R.M.N. à l'aide de l'intégration des groupements méthyles en 6 : pour 11b ce groupement résonne dans la région des $\delta = 1,0$ ppm tandis que pour 12b il résonne dans la région des $\delta = 1,6$ ppm.

a) Diméthylamino-1 hexane 14b C₈H₁₉N

Iodométhylate C₈H₂₀IN

F_{inst.} = 167° ; Litt. (33) = 167°.

b) Diméthylamino-1 hexène-4 E 12b

Mis en évidence par R.M.N. dans le brut de pyrolyse et identifié par comparaison (C.P.V. , I.R. , R.M.N.) avec un échantillon dont la synthèse est décrite ci-dessous.

SYNTHESE DU DIMETHYLAMINO-1 HEXENE-4 E 12b1°) Synthèse de l'hexène-4 ol-1 E C₆H₁₂O

Préparé suivant (20).

2°) Synthèse du bromo-1 hexène-4 E C₆H₁₁Br

Préparé suivant (34) par action du tribromure de phosphore sur l'hexène-4 ol-1.

3°) Synthèse du diméthylamino-1 hexène-4 E 12b C₈H₁₇N

La réaction d'Hofmann est effectuée à 30° à partir de 9,05 g de dérivé halogéné (0,055 mole) et de 0,113 mole de diméthylamine en solution benzénique. Après 48 heures, on récupère 12b avec un rendement de 90 %.

Diméthylamino-1 hexène-4 E

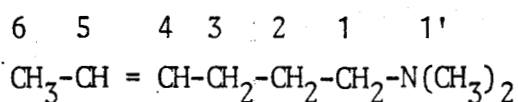
Eb₁₀₀ = 83° ; n_D²³ = 1,4289 ; d₄²³ = 0,767.

R.M. : calc. : 42,72 ; tr. : 42,73.

Analyse : N % calc. : 10,83 ; tr. : 11,01.

I.R. :	3030 cm ⁻¹	(F)	v = CH
	2810 cm ⁻¹	(TF)] v N(CH ₃) ₂
	2740 cm ⁻¹	(F)	
	1655 cm ⁻¹	(f)	v C = C
	967 cm ⁻¹	(TF)	δ -CH = CH- E

R.M.N. (CCl₄):



$\delta = 1,25\text{-}1,75$ ppm : massif d'intensité 5 : protons en 2 et 6.

$\delta = 1,80\text{-}2,35$ ppm : massif d'intensité 10 (avec un singulet à

$\delta = 2,10$ ppm) protons en 1, 3 et 1'.

$\delta = 5,35\text{-}5,50$ ppm : massif d'intensité 2 protons en 4 et 5.

c) Diméthylamino-1 hexène-3 E et Z 11b

Détecté en R.M.N. dans le brut de pyrolyse et identifié par comparaison (C.P.V, I.R., R.M.N.) avec des échantillons dont la synthèse est décrite ci-dessous.

1°) Synthèse de 1'hexyne-3 ol-1 C₆H₁₀O

Préparé suivant (21) mais en partant du butyne-1.

2°) Synthèse du chloro-1 hexyne-3 C₆H₉Cl

Préparé par action du chlorure de thionyle sur l'alcool ci-dessus en s'inspirant du mode opératoire de BROOKS et SNYDER (35).

Dans un ballon de 50 cm³ avec agitation magnétique, surmonté d'un réfrigérant avec un tube desséchant à chlorure de calcium, on introduit 13,92 g d'hexyne-3 ol-1 (0,142 mole) et 110 % de la théorie de pyridine anhydre. On refroidit par un mélange glace + sel, additionne rapidement mais sans dépasser 50°, 105 % de la théorie de chlorure de thionyle ; laisse une heure dans la glace puis on porte une heure à 80°, laisse refroidir, hydrolyse par de la glace, extrait à l'éther, neutralise par une solution aqueuse de carbonate de sodium et sèche sur chlorure de calcium. On obtient après distillation le dérivé halogéné avec un rendement de 90 % pour un taux de transformation de 67 %.

Chloro-1 hexyne-3 C_6H_9Cl

$Eb_{47} = 52^\circ$; $n_D^{23} = 1,4540$; $d_4^{23} = 0,9513$.

R.M. : calc. : 32,77 ; tr. : 32,12.

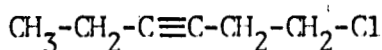
Analyse : C % calc. : 61,81 ; tr. : 61,83.

H % calc. : 7,78 ; tr. : 7,82.

Cl % calc. : 30,41 ; tr. : 30,30.

R.M.N. (CCl_4) :

6 5 4 3 2 1



$\delta = 0,95-1,30$ ppm : triplet d'intensité 3 : protons en 6.

$\delta = 1,95-2,80$ ppm : massif d'intensité 4 : protons en 2 et 5.

$\delta = 3,40-3,75$ ppm : triplet d'intensité 2 : protons en 1.

3°) Synthèse du diméthylamino-1 hexyne-3 $C_8H_{15}N$

On effectue la réaction d'Hofmann comme pour la synthèse de 12b mais en travaillant à 80° . Le rendement est de 79 %.

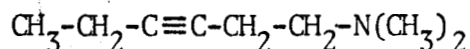
Diméthylamino-1 hexyne-3 $C_8H_{15}N$

$Eb_{19} = 50^\circ$; $n_D^{23} = 1,4422$; Litt. (36) : $Eb_{19} = 53^\circ$; $n_D^{14,5} = 1,448$.

Analyse : N % calc. : 11,10 ; tr. : 10,96.

R.M.N. (CCl_4) :

6 5 4 3 2 1 1'



$\delta = 0,90-1,30$ ppm : triplet d'intensité 3 : protons en 6.

$\delta = 1,90-2,60$ ppm : massif d'intensité 12 (avec singulet à

$\delta = 2,15$ ppm) : protons en 1, 2, 5 et 1'.

4°) Synthèse du diméthylamino-1 hexène-3 E 11b $C_8H_{15}N$

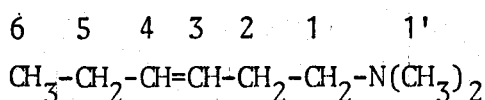
L'hydrogénation est effectuée dans un réacteur de 500 cm³ muni d'une agitation mécanique. Dans 250 cm³ d'ammoniac liquide on dissout 2,76 g de sodium (0,12 at-g.) après avoir purgé l'appareillage à l'aide d'azote ; on ajoute ensuite 5,01 g d'amine acétylénique (0,04 mole), laisse deux heures à reflux, hydrolyse par 50 g de chlorure d'ammonium, évapore l'ammoniac, extrait à l'éther et sèche sur carbonate. On recueille 11b E avec un rendement de 87 %.

Diméthylamino-1 hexène-3 E 11b $C_8H_{17}N$

$Eb_{60} = 70^\circ$; $n_D^{23} = 1,4295$; Litt. (36) : $Eb_{60} = 73^\circ$; $n_D^{16} = 1,4310$.

I.R.	3030 cm ⁻¹	(F)	ν C-H
	2820 cm ⁻¹ , 2730 cm ⁻¹	(F)	ν -N(CH ₃) ₂
	1660 cm ⁻¹	(f)	ν C=C
	965 cm ⁻¹	(TF)	δ -CH=CH- E

R.M.N. (CCl₄) :



$\delta = 0,70-1,20$ ppm : triplet d'intensité 3 : protons en 6.

$\delta = 1,65-2,60$ ppm : massif d'intensité 12 (dont 1 singulet à $\delta = 2,12$ ppm) : protons en 1, 2, 5 et 1'.

$\delta = 5,20-5,60$ ppm : massif d'intensité 2 : protons en 3 et 4.

Iodométhylaté $C_9H_{20}IN$

$F_{inst.} = 191^\circ$; Litt. (36) : $F_{inst.} = 193-4^\circ$.

5°) Synthèse du diméthylamino-1 hexène-3 Z 11b $C_8H_{15}N$

On effectue une microhydrogénation de l'amine acétylénique sur palladium de Lindlar dans le cyclohexane en présence de pyridine.

Diméthylamino-1 hexène-3 Z 11b $C_8H_{15}N$

$Eb_{760} = 132^\circ$; Litt. (36) : $Eb_{45} = 61^\circ$

I.R. : 3030 cm^{-1} (F) $\nu = C-H$
 $2820\text{ cm}^{-1}, 2730\text{ cm}^{-1}$ (F) $\nu N(CH_3)_2$
 1650 cm^{-1} (f) $\nu C=C$
 695 cm^{-1} (F) $\delta -CH=CH Z$

Iodométhylate $C_9H_{20}IN$

$F_{inst.} = 165^\circ$; Litt. (36) : $F_{inst.} = 165^\circ$.

3°) PYROLYSE DE L'HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 PROPYL-2 PYRROLIDINIUM

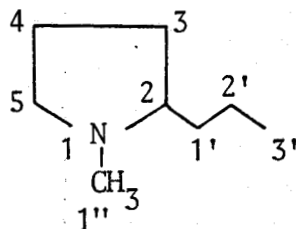
a) Méthyl-1 propyl-2 pyrrolidine 7c $C_8H_{17}N$:

Elle est comparée par C.P.V. avec un échantillon obtenu par pyrolyse du chlorure de 3c et est purifiée par distillation.

Méthyl-1 propyl-2 pyrrolidine 7c $C_8H_{17}N$

$Eb_{100} = 86^\circ$; Litt. (37) : $Eb_{760} = 146-7^\circ$.

R.M.N. (CCl_4) :



$\delta = 0,70-1,10$ ppm : triplet d'intensité 3 : protons en 3'.

$\delta = 1,10-2,15$ ppm : massif d'intensité 10 : protons en 2 pseudo-axial, 3, 4, 5 pseudo-axial, 1' et 2'.

$\delta = 2,25$ ppm : singulet d'intensité 3 : protons en 1''.

$\delta = 2,80-3,20$ ppm : massif d'intensité 1 : proton en 5 pseudo-équatorial.

Picrate $C_{14}H_{20}N_4O_7$

De l'alcool absolu.

$F_{inst.} = 124,7-125^\circ$; Litt. (38) : $F_{inst.} = 125^\circ$

b) Diméthylamino-1 heptène-3 11c $C_9H_{19}N$

Détecté en R.M.N. dans le brut de pyrolyse et identifié par comparaison (C.P.V., I.R., R.M.N., Spectrographie de masse) avec un échantillon dont la synthèse est décrite ci-dessous.

1°) Synthèse de l'heptyne-3 ol-1 $C_7H_{12}O$

Préparé suivant (22).

2°) Synthèse du chloro-1 heptyne-3 $C_7H_{11}Cl$

Préparé suivant (35).

3°) Synthèse du diméthylamino-1 heptyne-3 $C_9H_{17}N$.

Préparé comme son homologue le diméthylamino-1 hexyne-3 avec un rendement de 65 %.

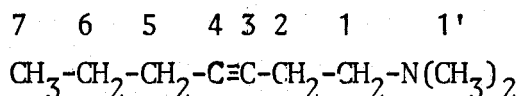
Diméthylamino-1 heptyne-3 $C_9H_{17}N$

$Eb_{45} = 96^\circ$; $n_D^{23} = 1,4440$; $d_4^{23} = 0,8045$.

R.M. calc. : 45,70 ; tr. : 45,82.

Analyse : N % calc. : 10,06 ; tr. : 9,96.

R.M.N. (CCl_4) :



$\delta = 0,80-1,20$ ppm : massif à allure de triplet d'intensité 3 : protons en 7.

$\delta = 1,20-1,90$ ppm : massif d'intensité 2 : protons en 6.

$\delta = 1,90-2,70$ ppm : massif d'intensité 12 : (dont singulet à $\delta = 2,15$ ppm) : protons en 1, 2, 5 et 1'.

4°) Synthèse du diméthylamino-1 heptène-3 Z 11c $C_9H_{19}N$

Il a été synthétisé comme son homologue 11b Z avec un rendement de 68 %.

Diméthylamino-1 heptène-3 Z 11c $C_9H_{19}N$

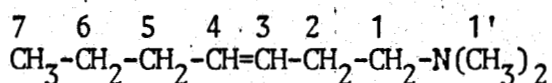
$E_b_{60} = 91-2^\circ$; $n_D^{23} = 1,4349$; $d_4^{23} = 0,7764$.

R.M. calc. : 47,24 ; tr. : 47,47.

Analyse : N % calc. : 9,92 ; tr. : 9,71.

I.R. :	3010 cm^{-1}	(F)	ν =C-H
	2820 cm^{-1}	(F)	ν $N(CH_3)_2$
	2720 cm^{-1}	(F)	ν $N(CH_3)_2$
	1650 cm^{-1}	(F)	ν C=C
	695 cm^{-1}	(F)	δ -CH=CH- Z

R.M.N. (CCl_4) :



$\delta = 0,75-1,15$ ppm : massif à allure de triplet d'intensité 3 : protons en 7.

$\delta = 1,15-1,40$ ppm : massif d'intensité 2 : protons en 6.

$\delta = 1,40-2,50$ ppm : massif d'intensité 12 avec singulet à $\delta = 2,20$ ppm : protons en 1, 2, 5 et 1'.

$\delta = 5,30-5,60$ ppm : massif d'intensité 2 : protons en 3 et 4.

Picrate $C_{15}H_{22}N_4O_7$

De l'alcool absolu.

F = 76,4°.

Analyse : N basique %:calc. : 3,78 ; tr. : 3,71.

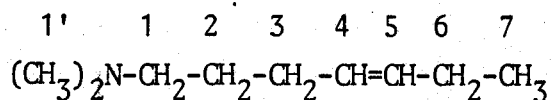
c) Diméthylamino-1 heptène-4 E 12c $C_9H_{19}N$

Il a été synthétisé comme son homologue inférieur le diméthylamino-1 hexène-4 12b avec un rendement de 72 %.

Diméthylamino-1 heptène-4 E 12c $C_9H_{19}N$

$Eb_{100} = 99^\circ$; $n_D^{23} = 1,4323$; Litt. (1b): $Eb_{98-100} = 103^\circ$; $n_D^{23} = 1,4323$.

R.M.N. (CCl_4) :



$\delta = 0,80-1,20$ ppm : massif d'intensité 3 à allure de triplet : protons en 7.

$\delta = 1,20-1,70$ ppm : massif d'intensité 2 : protons en 2.

$\delta = 1,70-2,40$ ppm : massif d'intensité 12 avec un singulet à

$\delta = 2,15$ ppm : protons en 1, 3, 6 et 1'.

$\delta = 5,20-5,50$ ppm : massif d'intensité 2 : protons en 4 et 5.

La composition du mélange des amines 11c et 12c a été déterminée par spectrographie de masse. Nous avons pris comme référence un mélange synthétique contenant 89,5 % de 12c et 10,5 % de 11c. Sur le spectre de chaque produit pur nous avons déterminé les pics caractéristiques : $M = 112$ pour 11c et $M = 126$ pour 12c. Dans le mélange synthétique, le rapport des hauteurs de ces pics était : 0,535 et dans le brut de pyrolyse ce rapport était : 0,817, on en déduit qu'il y a un mélange de 85 % de 12c et 15 % de 11c dans le brut de pyrolyse.

4°) PYROLYSE DE L'HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 PHENYL-2 PYRROLIDINIUM.

La détermination de la composition du pyrolysate a été effectuée par C.P.V. , et par R.M.N. en ce qui concerne 11d Z et 13d.

a) Méthyl-1 phényl-2 pyrrolidine 7d $C_{11}H_{15}N$.

Identifiée en C.P.V. à l'aide d'un échantillon authentique utilisé comme intermédiaire lors de la synthèse de l'iodure de 3d.

b) Diméthylamino-1 phényl-4 butène-3 E 11d $C_{12}H_{17}N$.

Obtenu par distillation du brut de pyrolyse.

Diméthylamino-1 phényl-4 butène-3 E 11d $C_{12}H_{17}N$

$E_{b_{15}} = 135^{\circ}$; $n_D^{23} = 1,5342$; $d_4^{23} = 0,9146$.

R.M. calc. : 57,61 ; tr. : 59,26.

Exaltation due à la conjugaison de la double liaison avec le noyau aromatique.

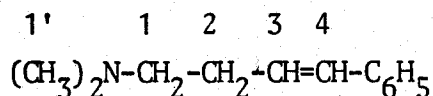
Analyse : N % calc. : 7,99 ; tr. : 7,88.

Indice d'hydrogène : calc. : 128 ; tr. : 132.

Le produit hydrogéné est identique au diméthylamino-1 phényl-4 butane (C.P.V. , picrate).

I.R. :	3020 cm^{-1}	(TF)	ν =C-H et C-H aromatique
	2810 cm^{-1}	(F)] ν $N(CH_3)_2$
	2720 cm^{-1}	(F)	
	1640 cm^{-1}	(f)	ν C=C conjugué
	1590 cm^{-1}	(F)	ν C=C du noyau aromatique
	1300 cm^{-1}	(TF)] δ -CH=CH- E
	965 cm^{-1}	(F)	
	740 cm^{-1}	(F)] δ C-H noyau aromatique monosubstitué
	690 cm^{-1}	(TF)	

R.M.N. (CCl_4) :



$\delta = 1,90-2,60$ ppm dont singulet à

$\delta = 2,20$ ppm : protons en 1, 2 et 1'.

$\delta = 6,10-6,50$ ppm : massif d'intensité 2 ($J=15,5$ Hz): protons en 3 et 4.

$\delta = 7,10-7,60$ ppm : massif d'intensité 5 : protons aromatiques.

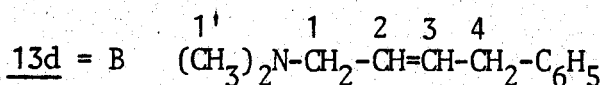
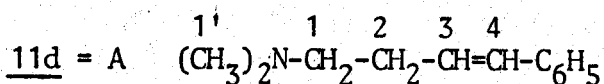
c) Mélange de diméthylamino-1 phényl-4 butène-3 Z 11d et de diméthylamino-1 phényl-4 butène-2 13d

Obtenu par C.P.V. préparative.

$Eb_{12} = 119^\circ$; $n_D^{23} = 1,5153$; $d_4^{23} = 0,9052$.

Analyse : N % calc. : 7,99 ; tr. : 7,83.

R.M.N. :



$\delta = 1,90-2,55$ ppm, dont singulet à $\delta = 2,15$ ppm : massif d'intensité 6,80 : protons en 1' A et 1' B, 1 A et 2 A.

$\delta = 2,70-3,00$ ppm : massif d'intensité 1,60 : protons en 1 B.

$\delta = 3,20-3,50$ ppm : massif d'intensité 1,60 : protons en 4 B.

$\delta = 5,45-5,80$ ppm : massif d'intensité 1,60 : protons en 2 B et 3 B.

$\delta = 6,25-6,55$ ppm : massif d'intensité 0,40 : protons en 3 A et 4 A.

$\delta = 6,90-7,50$ ppm : massif d'intensité 5 : protons aromatiques.

On en déduit ainsi la présence dans le mélange de 80 % de 13d et de 20 % de 11d.

5°) PYROLYSE DE L'HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 BENZYL-2 PYRROLIDINIUM

Diméthylamino-5 phényl-1 pentène-1 E 12e $C_{13}H_{19}N$

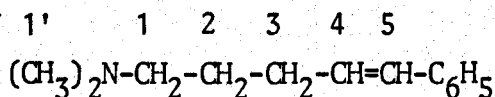
$Eb_{11} = 138^\circ$; $n_D^{23} = 1,5307$.

Litt. (17) : $E_b_{12} = 139,5$; $n_D^{23} = 1,5305$.

De plus en mélange avec un échantillon de structure connue, ne donne qu'un seul pic en C.P.V.

I.R. :	3040 cm^{-1}	(F)		ν =C-H
	2830 cm^{-1}	(TF)]]	ν N(CH ₃) ₂
	2780 cm^{-1}	(TF)		
	1640 cm^{-1}	(F)		ν C=C conjugué avec le noyau aromatique
	1600 cm^{-1}	(f)		ν C=C du noyau aromatique .
	1295 cm^{-1}	(f)]]	δ CH=CH E
	965 cm^{-1}	(F)		
	745 cm^{-1}	(F)]]	δ C-H noyau aromatique monosubstitué
	695 cm^{-1}	(F)		

R.M.N. (CCl₄) :



$\delta = 1,20-2,30$ ppm (dont singulet à $\delta = 2,20$ ppm); massif d'intensité 12 : protons en 1, 2, 3 et 1'.

$\delta = 5,70-6,50$ ppm : massif d'intensité 2 ($J = 16$ Hz); protons en 4 et 5.

$\delta = 7,20$ ppm : massif d'intensité 5 : protons aromatiques.

Picrate C₁₉H₂₀N₄O₄

Dans l'alcool absolu.

F = 113,7-113,8° ; Litt.(17): 112,8-113°.

DEUXIEME PARTIE

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

PASSAGE DES DIMETHYLAMINO-1 ALCENES-4 AUX ALCADIENES-1,4

INTRODUCTION

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

Nous avons vérifié dans la première partie de ce travail que la décomposition thermique des hydroxydes de diméthyl-1,1 pyrrolidiniums substitués en 2 donnaient préférentiellement des diméthylamino-1 alcènes-4, à la condition que le carbone en 1' de la chaîne latérale possède au moins un hydrogène. Nous allons étudier la possibilité de passer à des alcadiènes-1,4. Il n'est pas souhaitable d'utiliser à nouveau la pyrolyse d'un hydroxyde d'ammonium quaternaire : en effet, le milieu basique isomériserait le β diène formé en un diène conjugué plus stable : HASIAK (39) l'a montré en pyrolysant l'hydroxyde de triméthylammonio-1 phényl-5 pentène-4 E : il n'obtient que le phényl-1 pentadiène-1,3 E E. Par contre en pyrolysant le N-oxyde de diméthylamino-5 phényl-1 pentène-1, il obtient presque sélectivement le phényl-1 pentadiène-1,4 E. Semblable méthode avait déjà été utilisée par COPE et BUMGARDNER (40) pour passer du diméthylamino-1 pentène-4 au pentadiène-1,4.

BUS
LILLE

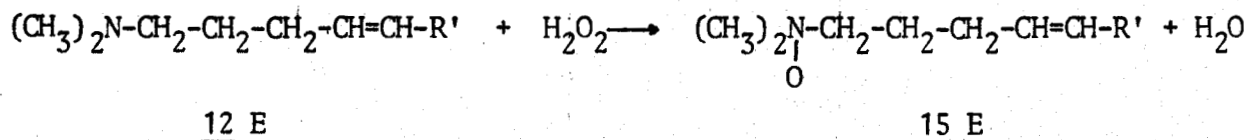
Nous avons donc synthétisé et décomposé les N-oxydes de diméthylamino-1 hexène-4 E et de diméthylamino-1 heptène-4 E, les autres ayant déjà été étudiés, puis nous avons oxydé le produit brut de pyrolyse de l'hydroxyde de diméthyl-1,1 propyl-2 pyrrolidinium et séparé le diène-1,3 du diène-1,4 par une synthèse diénique à l'aide de tétracyanoéthylène.

PARTIE THEORIQUE

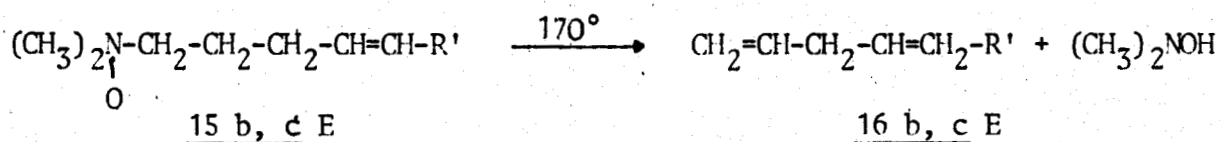
-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-

I - SYNTHESE DES N-OXYDES DE DIMETHYLAMINO-1 ALCENES-4

Ils sont préparés à partir du diméthylamino-1 alcène-4 F correspondant synthétisé selon la méthode de RIOBE (20). L'amine éthylénique est mélangée à son volume d'eau, refroidie vers -10° , puis on ajoute en agitant fortement un grand excès d'eau oxygénée. On suit l'évolution de la réaction par CPV, lorsque l'amine est oxydée, l'excès d'eau oxygénée est détruit par addition d'un peu de charbon palladié.

II - DECOMPOSITION DES N-OXYDES DE DIMETHYLAMINO-1 ALCENES-4

On filtre la solution précédente et pyrolyse les N-oxydes de la même manière que les hydroxydes de pyrrolidiniums, mais en travaillant à pression atmosphérique. Après avoir concentré la solution, la décomposition se produit vers 170° . Le pyrolysat est distillé et ses constituants analysés en CPV et identifiés à l'aide de leurs constantes physiques et spectroscopiques.

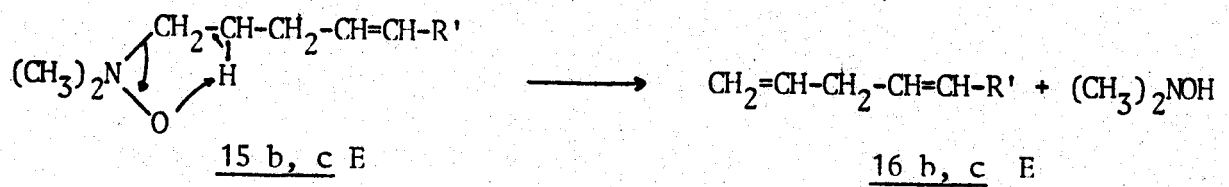


III - ANALYSE DES PYROLYSATS - IDENTIFICATION DES PRODUITS

Les diènes 16b E et 16c E sont caractérisés par leurs constantes physiques et spectroscopiques.

IV - INTERPRETATION DES RESULTATS

La décomposition se fait suivant le schéma bien connu mis en évidence par COPE et coll. (41) et CRAM et coll. (42) ; elle n'est pas accompagné de migration des liaisons éthyléniques.



PARTIE EXPERIMENTALE

A - SYNTHESE DES N-OXYDES DE DIMETHYLAMINO-1 ALCENES-4

A 0,1 mole d'amine éthylénique, mélangée à son volume d'eau, on ajoute doucement en maintenant la température vers -5 , -10° , 0,4 mole d'eau oxygénée à 110 volumes soit 35 cm^3 . Après l'addition, on maintient environ une heure à 0° , laisse revenir à l'ambiante et continue d'agiter durant 4 à 5 jours. On suit la disparition de l'amine par CPV. Lorsque la réaction n'évolue plus, on détruit l'excès d'eau oxygénée par 0,5 g de charbon palladié à 10 %, on filtre et place le filtrat dans un tricol.

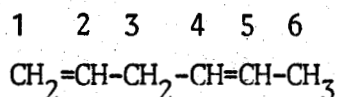
B - DECOMPOSITION DES N-OXYDES DE DIMETHYLAMINO-1 ALCENES-4

1°) DECOMPOSITION DU N-OXYDE DE DIMETHYLAMINO-1, HEXENE-4 15b E

La réaction s'effectue à pression atmosphérique. On chasse l'eau. Ensuite, la température monte dans le ballon pour atteindre 140° . On récupère les produits distillés. Après salification, extraction, séchage sur sulfate de magnésium et distillation, on récupère 3,86 g d'hexadiène-1,4 16b E. La phase aqueuse est relarguée à la soude et extraite à l'éther pour donner, après séchage sur carbonate de potassium : 3,26 g d'amine 12b E non transformée. Soit un rendement de 63 % pour un taux de transformation de 74 %.

Hexadiène-1,4 E 16b C₆H₁₀Eb₇₆₀ = 64° ; Litt. (20) : Eb₇₆₁ = 65-66°.

I.R.:	3080 cm ⁻¹	(F)	v =CH ₂
	3030 cm ⁻¹	(F)	v =C-H
	1820 cm ⁻¹	(f)	combinaison des δ-CH=CH ₂
	1660 cm ⁻¹	(tf)	v C=C disubstitué E
	1640 cm ⁻¹	(F)	v C=C monosubstitué
	995 cm ⁻¹	(F)	δ -CH= (de -CH=CH ₂)
	965 cm ⁻¹	(TF)	δ -CH=CH- E
	915 cm ⁻¹	(TF)	δ =CH ₂

R.M.N. (CCl₄):

δ = 1,40-2,00 ppm : massif d'intensité 3 : protons en 6.

δ = 2,50-2,90 ppm : massif d'intensité 2 : protons en 3.

δ = 4,70-5,20 ppm : massif d'intensité 2 : protons en 1.

δ = 5,20-6,10 ppm : massif d'intensité 3 : protons en 2, 4 et 5.

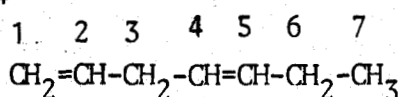
2°) DECOMPOSITION DU N-OXYDE DE DIMETHYLAMINO-1 HEPTENE-4 15c E.

On effectue le même type de réaction que pour la pyrolyse de 15b E en partant de 12,6 g d'amine (0,0893 mole). La pyrolyse s'effectue à 170°. On récupère : 1,95 g d'amine non transformée et 4,16 g d'heptadiène-1,4, soit un rendement de 57 % pour un taux de transformation de 87 %.

Heptadiène-1,4 16c E C₇H₁₂Eb₇₄₅ = 93° ; Litt. (20) : Eb₇₇₂ = 93°.

I.R. :

3080 cm ⁻¹	(F)	v =CH ₂
3030 cm ⁻¹	(F)	v =CH-
1825 cm ⁻¹	(f)	combinaison des δ -CH=CH ₂
1660 cm ⁻¹	(tf)	v C=C disubstitué E
1640 cm ⁻¹	(F)	v C=C monosubstitué
995 cm ⁻¹	(F)	δ -CH= (de -CH=CH ₂)
970 cm ⁻¹	(TF)	δ -CH=CH- E
915 cm ⁻¹	(TF)	δ =CH ₂

R.M.N. (CCl₄) :

- δ = 0,80-1,20 ppm : triplet d'intensité 3 : protons en 7.
 δ = 1,75-2,30 ppm : massif d'intensité 2 : protons en 6.
 δ = 2,45-2,90 ppm : massif d'intensité 2 : protons en 3.
 δ = 4,70-5,20 ppm : massif d'intensité 2 : protons en 1.
 δ = 5,30-6,15 ppm : massif d'intensité 3 : protons en 2, 4 et 5.

4°) DECOMPOSITION DU N-OXYDE DU BRUT DE PYROLYSE DE L'HYDROXYDE DE DIMETHYL-1,1 PROPYL-2 PYRROLIDINIUM.

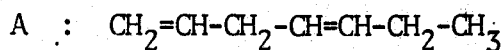
On effectue le même type de réaction que ci-dessus, mais en partant d'un brut de pyrolyse contenant du diméthylamino-1 heptène-4 12c et du diméthylamino-1 heptène-3 11c. On part de 10,56 g de brut (0,07476 mole) dilué dans 20 cm³ d'eau. On additionne doucement 26 cm³ d'eau oxygénée à 110 volumes (0,3 mole). Après les traitements habituels, on récupère : 5,93 g de diènes (Eb₇₆₀ = 90-95°) et 1,25 g d'amines non transformées ; soit un rendement de 98 % pour un taux de transformation de 88 %.

Mélange d'heptadiènes-1,3 et -1,4 C₇H₁₂

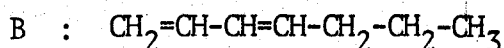
E_b760 = 90-95°

I.R. :	3090 cm ⁻¹	(TF)	v =CH ₂
	3010 cm ⁻¹	(TF)	v =CH-
	1820 cm ⁻¹	(f)	combinaison des δ -CH=CH ₂
	1640 cm ⁻¹	(F)	v C=C monosubstitué non conjugué
	1605 cm ⁻¹	(f)	v C=C monosubstitué conjugué
	980 cm ⁻¹	(F)	δ -CH= (de -CH=CH ₂)
	965 cm ⁻¹	(F)	δ -CH=CH- E
	910 cm ⁻¹	(F)	δ =CH ₂

R.M.N. (CCl₄) :



1 2 3 4 5 6 7



δ = 0,70-1,30 ppm : massif d'intensité 3,57 : protons en 6B, 7A et 7 B.

δ = 1,70-2,30 ppm : massif d'intensité 2 : protons en 5B et 6A.

δ = 2,50-2,90 ppm : massif d'intensité 1,43 : protons en 3A.

δ = 4,70-6,40 ppm : massif d'intensité 5 : protons en 1A, 1B, 2A, 2B, 3B, 4A, 4B, et 5A.

A partir du nombre de protons 3A, on déduit la présence dans le mélange de 72 % d'heptadiène-1,4 ; ce calcul est vérifié par le nombre de protons 6B + 7A + 7B. L'analyse par CPV du mélange des deux diènes donne une composition très voisine : 75 % d'heptadiène-1,4.

De plus, nous avons effectué une synthèse diénique à partir d'un gramme de mélange de diènes (0,0104 mole) dans 5 cm³ d'éther. On ajoute au mélange 0,37 g de tétracyanoéthylène (0,00285 mole), laisse reposer une nuit puis distille. On récupère 0,725 g d'heptadiène-1,4 (72,5 % , E_b300 = 66-8°) identifié en CPV par son temps de rétention et possédant en RMN un spectre identique à celui de l'heptadiène-1,4 de synthèse.

La différence de composition trouvée entre le brut de pyrolyse de l'hydroxyde de diméthyl-1,1 propyl-2 pyrrolidinium d'une part (84 % de diméthyl-amino-1 heptène-4 pour 16 % de diméthylamino-1 heptène-3) et le mélange d'heptadiènes issu de ce mélange d'amines éthyléniques d'autre part, peut s'expliquer par le fait que la détermination de la composition du mélange d'amines éthyléniques effectuée par spectrographie de masse ne soit pas très précise. Il est également possible que l'oxydation des deux amines éthyléniques du mélange s'effectue avec une certaine sélectivité.

CONCLUSION

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

Cette étude des hydroxydes de diméthyl-1,1 pyrrolidiniums substitués en 2 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 des hydroxydes de triméthyl-1,1,2 pyrrolidinium et de diméthyl-1,1 benzyl-2 pyrrolidinium.

- L'importance de la stéréochimie de la réaction E_2 qui favorise l'élimination d'un hydrogène en β porté par un carbone exocyclique, par rapport à un hydrogène porté par un carbone intracyclique.

- L'importance de la polarisation de la liaison C_2-N^+ , qui rend nulle la réaction par élimination à partir des hydrogènes du carbone en 4.

- Le fait que l'amine 13d soit issue d'un transposition dans le milieu basique après attaque d'un hydrogène sur le carbone en 3 et non en 4, ce qui donnerait alors le diméthylamino-1 phényl-1 butène-3.

- La possibilité de préparer, à partir de ces hydroxydes de pyrrolidiniums des alcadiènes-1,4, corps difficilement accessibles par d'autres voies.

BIBLIOGRAPHIE

1. a) C. GLACET et B. HASIAK, C.R. Acad. Sci., série C, 1967, 264, 1988.
b) B. HASIAK, Thèse, Lille, 1974.
c) A. BENATTAR, Thèse Doc. Ing., Lille, 1976.
2. R. PAUL, Bull. Soc. chim., 1938, p. 1053.
3. N.I. SHUIKIN et I.F. BELSKII, Dokl. Akad. Nauk. S.S.R., 1956, 111, 1048.
4. M. SCHOLTZ et P. FRIEMELT, Chem. Ber., 1899, 32, 848.
5. R.F. BROWN et N.M. Van GULICK, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 1079.
6. R.B. MOFFET et J.L. WHITE, J. org. Chem., 1952, 17, 407.
7. R.G. ELDERFELD, E.F. CAFLIN, H.E. MERTEL, O.L. Mc CURDY, R.T. MITCH, C.D. VERNOOY, B.H. WARK et I.M. WEMPEN, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 4819.
8. S. WAKAMATSU et K. SHIMO, J. org. Chem., 1962, 27, 1609.
9. H. AL SAADI, D.E.A. Lille, 1976.
10. L.C. CRAIG, J. amer. chem. Soc., 1933, 55, 2544.
11. R. PAUL, Bull. Soc. chim., 1937, p. 849.
12. R. PAUL, Bull. Soc. chim., 1935, p. 2220.
13. R. PAUL, Bull. Soc. chim., 1935, p. 2227.
14. N.I. SHCHEGLOV, D.V. SOKOL'SKII, A.A. ISHCENKO, Akad. Nauk. Kazakh, S.S.R., 1961, 7, 33 et Chem. Abstr. 1962, 56, 6700d.
15. A. LADENBURG, M. MUGDAN et O. BRZOSTOVICZ, Ann. Chem., 1894, 279, 353.
16. Y. INFARNET, J. BOGNER, J.C. DUPLAN, J. DELMAU et J. HUET, Bull. Soc. chim. 1975, p. 137.
17. B. HASIAK, Bull. Soc. chim., 1976, p. 1534.
18. A. BENATTAR, B. HASIAK et C. GLACET, C.R. Acad. Sci., série C, 1976, 283, 295.
19. a) A.C. COPE, C.L. BUMGARDNER et E.E. SCHWEUZER, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 4729.
b) A.C. COPE, J. LAZAR, N. LEBEL et D.C. ROSS, J. org. Chem., 1962, 27, 2627.
20. O. RIOBE, Ann. Chim., 1949, 11, 602.
21. F. SONDEHEIMER, J. chem. Soc., 1950, p. 880.
22. K.E.S. SCHULTZ et M. GOES, Arch. Pharm., 1957, 290, 118 ; Chem. Abstr., 1957, 51, 12817c.
23. M. STOLL et A. ROUVE, Helv. chim. Acta, 1938, 21, 1546.
24. M.S. NEWMAN et J.H. WOTIZ, J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 1292.

25. J. WYETH and Bros. Ltd. by L.R. CROOK, A.B.A. JANGER, K.E.V. SPENCER et D.H. WATSON, brevet britannique n° 1.036.694 ; Chem. Abstr. 1966, 65, 16910 h.
26. R. LUKĚS, V. DEDĚČEK et L. NOVOTNY, Chem. Listy, 1958, 22, 654.
27. Z. POLIVKA, V. KUBELKA, N. HOLUBOVA et M. FERLES, Coll. Czech. Chem. Comm. 1970, 35, 1131.
28. J.C. JONES et C.R. HAUSER, J. org. Chem., 1962, 27, 3572.
29. R.L. AUGUSTINE, Catalytic hydrogenation, M. DEKKER Inc., New-York, 1965, p. 72 et 109.
30. R. LUKĚS, Coll. Trav. chim. Tch., 1932, 4, 351.
31. C. HARRIES et F. DÜVEL, Ann. Chem. 1915, 410, 57.
32. G. WITTIG et T.F. BÜRGER, Ann. Chem., 1960, 632, 85-103.
33. J. von BRAUN, Ann. Chem. 1911, 382, 22.
34. C. GLACET et A. GAUMETON, Bull. Soc. Chim., 1956, p. 1425.
35. L.A. BROOKS et H.R. SNYDER, Org. Syn., Coll. Vol. III, p. 698.
36. M. OLOMUCKI, Ann. Chim., 1960, 5, 859.
37. K. LÖFFLER, Chem. Ber., 1910, 43, 2035.
38. K. HESS et F. ANSELM, Chem. Ber., 1921, 54, 2325.
39. B. HASIAK et C. GLACET, Bull. Soc. Chim., 1974, p. 2917.
40. A.C. COPE et C.L. BUMGARDNER, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 960.
41. A.C. COPE, T. FOSTER et P. TOWLE, J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 3929.
42. D. CRAM et J. Mc. CARTY, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 5740.

