

HYDROBORATION D'AMINES INSATUREES

XI. REGIO- ET STEREOSELECTIVITE DES HYDRURES DU BORE VIS A VIS D'AMINES PROPARGYLIQUES N-PHOSPHORYLEES

Z. BENMAAROUF-KHALLAAYOUN, M. BABOULENE, V. SPEZIALE et A. LATTES

*Laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique,
UA CNRS No. 470, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne - 31062 Toulouse Cedex (France)*

(Reçu le 10 novembre 1985)

Summary

The regioselectivity and the stereoselectivity of the hydroboration of *N*-alkylallylphosphoramidate was examined. This study shows the preferential formation of γ -boron derivatives (90 to 100%) and the excellent stereospecificity of the reaction (100% (*Z*) configuration).

The P^{IV} -N bond hinders the nitrogen-boron coordination which is responsible for the anomalous behavior of *N*-propargylic amines towards hydroboration and allows the same regio- and stereo-selectivity as for alkynes. The iodination of boron derivatives leads, with good yields, to *N*-phosphoryl- β -ethylenic amines.

Résumé

La régiosélectivité et la stéréosélectivité d'addition des hydrures du bore ont été examinées sur des *N*-alkylpropargylphosphoramides. Cette étude montre la formation préférentielle de produits γ borés (90 à 100%) et l'excellente stéréosélectivité de la réaction (100% de configuration (*Z*)).

La présence d'une liaison P^{IV} -N élimine la complexation azote-bore, responsable des anomalies rapportées lors de l'hydroboration d'amines *N*-propargyliques, et confère à nos produits un comportement analogue à celui des alcynes.

L'ioduration des dérivés borés obtenus permet d'accéder, avec de bons rendements à des amines β -éthyléniques *N*-phosphorylées ou non de configuration unique (*Z*).

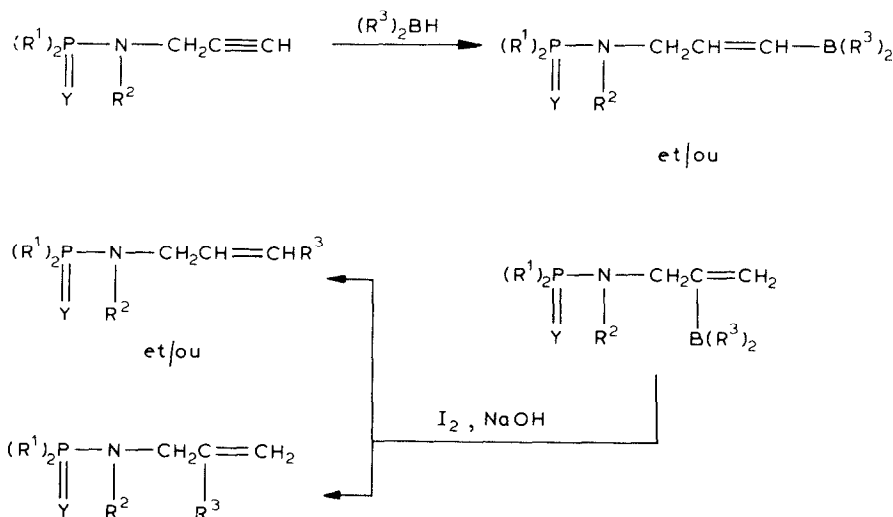
Introduction

Au cours de travaux antérieurs [1], nous avons montré que l'hydroboration d'amines *N*-propargyliques présente des différences importantes avec les alcynes et

notamment une modification de la régiosélectivité et de la stéréosélectivité de la réaction avec apparition d'amines β -éthyléniques présentant une stéréochimie anormale *trans* lors de la réaction d'hydroboration-ioduration. Pour expliquer ces anomalies nous avons proposé un mécanisme basé sur une complexation entre l'atome de bore et l'atome d'azote.

Cette complexation a pu être éliminée grâce à la *N*-phosphorylation d'amines *N*-allyliques [2]. Nous avons alors constaté que la réactivité des phosphoramidoorganoboranes ($\text{>P(=Y)-}\sim\sim\sim\text{B}$) ainsi obtenus est dès lors analogue à celle des organoboranes non aminés ($\text{R}\sim\sim\sim\text{B<}$) contrairement au comportement anormal que nous avons mis en évidence pour des organoaminoboranes ($\text{>N}\sim\sim\sim\text{B<}$) [3].

Aussi, il nous a paru intéressant d'examiner le comportement de *N*-alkylpropargylphosphoramides lors de la réaction d'hydroboration et d'en étudier plus particulièrement la régiosélectivité et la stéréosélectivité. Cette étude a été effectuée sur les phosphoramidoorganoboranes allyliques intermédiaires et sur les *N*-alkylallylphosphoramides obtenus après réaction d'hydroboration-ioduration selon le schéma général suivant:



C'est donc dans un double but à la fois mécanistique et synthétique que nous avons entrepris ce travail.

Synthèse des *N*-alkylpropargylphosphoramides

Nous avons été amenés à synthétiser quelques *N*-alkylpropargylphosphoramides du type: $(\text{R}^1)_2\text{P(=Y)-NR}^2\text{-CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ($\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$; $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{Y} = \text{O}$, S) de façon à modifier l'environnement des atomes de phosphore et d'azote facteur important de possibilité ou d'absence de complexation avec les hydrures du bore.

Deux méthodes ont été utilisées:

Méthode A. Lorsque l'amine secondaire est accessible, le *N*-alkylpropargylphosphoramide est obtenu par substitution nucléophile de l'amine propargylique

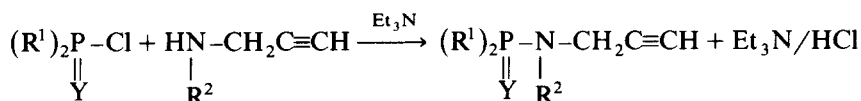
TABLEAU 1

N-ALKYLPROPARGYLPHOSPHORAMIDES: (R¹)₂P(Y)N(R²)CH₂-C≡CH

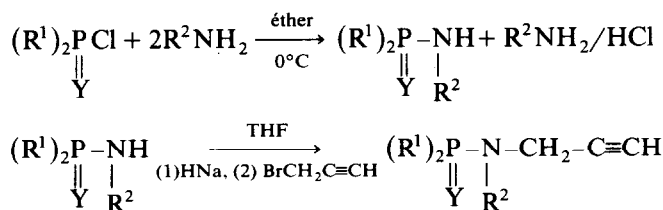
Essai	R ¹	R ²	Y	Méthode	Rdt. (%) ^a	Eb(°C/mmHg)	RMN ³¹ P (δ (ppm) (CDCl ₃))
1	C ₂ H ₅ O	CH ₃	O	A	72	87/0.3	+ 9.3
2	C ₂ H ₅ O	CH ₂ C ₆ H ₅	O	B	72	134/0.05	+ 8.9
3	C ₂ H ₅ O	CH ₃	S	A	71	84/0.1	+ 75.4
4	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	O	A	70	95/0.04	+ 24.8
5	(CH ₃) ₂ N	CH ₂ C ₆ H ₅	O	B	67	F 120°C	+ 24.0

^a Produits isolés.

secondaire sur le chlorure d'acide phosphorique correspondant en présence de triéthylamine:



Méthode B. Une méthode plus générale a été également utilisée [4,5] afin de faire varier facilement le substituant de l'amine à partir de produits de départ simples:



Nous avons ainsi préparé avec de bons rendements les *N*-alkylpropargylphosphoramides rassemblés dans le Tableau 1.

Etude de la réaction d'hydroboration-ioduration des *N*-alkylpropargylphosphoramides

Dans les *N*-alkylpropargylphosphoramides précédemment synthétisés, l'atome d'azote désactivé (son doublet s'engage avec le P=O) doit être rendu indisponible à la complexation. Aussi, lors d'une réaction d'hydroboration on peut raisonnablement envisager d'obtenir un phosphoramidoorganoborane dont la réactivité serait comparable à celle des organoboranes, mais où la régiosélectivité et la stéréosélectivité de la réaction d'hydroboration-ioduration pourraient être modifiées par la structure phosphoramidique.

Une vérification de ces hypothèses a donc été entreprise par l'étude d'une part des phosphoramidoorganoboranes intermédiaires formés et d'autre part par les *N*-alkylallylphosphoramides issus de la réaction d'hydroboration-ioduration.

(a) *Hydroboration des N-alkylpropargylphosphoramides.* Dans un premier temps, nous avons recherché les meilleures conditions d'hydroboration en soumettant les *N*-alkylpropargylphosphoramides à différents agents d'hydroboration. C'est ainsi qu'en utilisant des dialkylboranes tels que le dicyclohexylborane (DCB), le diisiamylborane (Sia₂BH), le dithexylborane (DTB) ou le bora-9-bicyclo[3.3.1]nonane (BBN), (le diborane complexé ou non conduisant au produit de dihydroboration),

TABLEAU 2

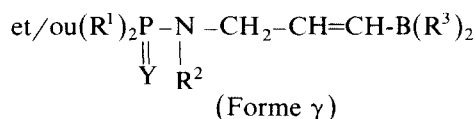
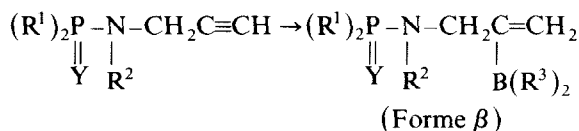
N-ALKYLALLYLPHOSPHORAMIDES β OU γ BORÉS

Essai	<i>N</i> -Alkylallyl-phosphoramide	R ¹	R ²	Y	R ³	Rdt. (%) ^a	Formes β ou γ	RMN ¹¹ B (δ (ppm)) (CDCl ₃)	RMN ³¹ P (δ (ppm)) (CDCl ₃)
6	1	C ₂ H ₅ O	CH ₃	O	C ₆ H ₁₁	82	$\beta + \gamma$	+31.2	+10.2
7	1	C ₂ H ₅ O	CH ₃	O	C ₅ H ₁₃	100	γ	+36.6	+10.1
8	1	C ₂ H ₅ O	CH ₃	O	C ₈ H ₁₄	75	γ	+35.6	+10.1
9	2	C ₂ H ₅ O	CH ₂ C ₆ H ₅	O	C ₆ H ₁₁	100	γ	+33.7	+9.7
10	3	C ₂ H ₅ O	CH ₃	S	C ₆ H ₁₁	100	$\beta + \gamma$	+33.5	+76.0
11	4	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	O	C ₆ H ₁₁	86	$\beta + \gamma$	+33.5	+25.5
12	4	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	O	C ₅ H ₁₁	73	γ	+35.4	+25.7
13	4	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	O	C ₈ H ₁₄	70	γ	+34.4	+25.2
14	5	(CH ₃) ₂ N	CH ₂ C ₆ H ₅	O	C ₆ H ₁₁	87	γ	+35.3	+24.6
15	5	(CH ₃) ₂ N	CH ₂ C ₆ H ₅	O	C ₈ H ₁₄	60	γ	+35.0	+24.0

^aRendements en produits bruts déterminés par RMN¹H

nous avons obtenu, à température ambiante, assez rapidement (~ 1 h), avec de bons rendements, les *N*-alkylallylphosphoramides rassemblés dans le Tableau 2.

Les phosphoramidoorganoboranes formés peuvent exister en effet sous deux formes isomères de position (formes β ou γ) résultant de la fixation du bore sur l'un ou l'autre des atomes de carbone sp du *N*-alkylpropargylphosphoramide:

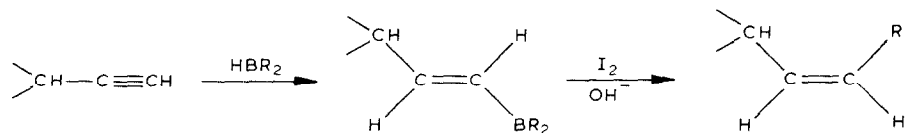


Ces deux formes peuvent se différencier en RMN ¹H par la présence de protons éthyléniques de type différent $-\text{CH}=\text{CH}-\text{B} <$ d'une part et $>\text{B}-\text{C}=\text{CH}_2$ d'autre part. C'est ainsi que l'analyse des spectres de RMN ¹H des dérivés borés obtenus à partir du BBN, du DTB et du Sia₂BH nous conduit à proposer une addition régiosélective en γ de la chaîne propargylique. La nature du multiplet situé entre 5.8 et 6.0 ppm d'une valeur de deux protons ne peut correspondre, en effet, qu'au couplage de protons éthyléniques du type $-\text{CH}=\text{CH}$.

Par contre l'hydroboration par le DCB donne un mélange des deux formes β et γ borées sauf dans le cas où $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ où seule la forme γ existe. Dans le cas de mélange, le multiplet situé entre 5.8 et 6 ppm se complique par superposition d'un multiplet attribuable aux protons méthyléniques $\text{C}=\text{CH}_2$ de la forme β ; ceci rend impossible toute détermination des proportions des deux formes isomères dans les conditions où nous avons opéré (60 MHz) mais montre une forte prédominance de la forme γ .

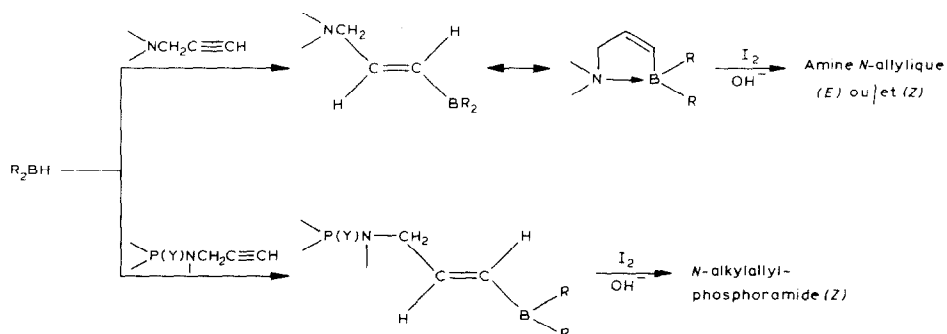
D'autre part, aucune différenciation des deux formes n'a été possible à partir des spectres de RMN ¹¹B et ³¹P puisque nous n'observons qu'un seul et même pic pour les deux formes.

Ce résultat est en accord avec la stéréochimie de la réaction d'hydroboration-ioduration d'alcynes dont le mécanisme proposé par Zweifel fait correspondre à une *syn*-addition l'obtention d'une oléfine (*Z*) [7]:



Cette stéréochimie, normale dans tous les exemples d'addition des hydrides du bore, vient confirmer le rôle de la complexation azote-bore que nous avons invoquée dans nos travaux antérieurs [1] sur l'hydroboration-ioduration d'amines *N*-propargyliques ou des amines *N*-allyliques (*E*) ou/et (*Z*) avaient été isolées. Comme dans le cas des *N*-alkylallylphosphoramides [2], la *N*-phosphorylation d'amines propargyliques inhibe le doublet libre de l'atome d'azote, lui évitant ainsi toute possibilité de complexation avec l'hydride du bore.

En conséquence, la *syn*-addition a lieu normalement sans possibilité d'isomérisation *cis-trans* (par complexation intramoléculaire $\text{N} \rightarrow \text{B}$) ce qui doit conduire naturellement à la seule oléfine (*Z*):



2. Régiosélectivité

L'obtention parfois des deux formes alkylées β et γ indique que la réaction n'est pas régiosélective mais l'analyse des Tableaux 2 et 3 montre cependant la possibilité d'obtenir régiosélectivement la forme alkylée γ .

(a) *Influence de l'agent d'hydroboration.* En fonction de l'encombrement stérique du groupe alkylant, on peut orienter sélectivement l'addition des hydrides du bore sur le carbone γ . Ainsi, le *N*-méthylpropargylphosphoramide 1 (essai 16) conduit avec le DCB à un mélange des deux formes isomères de position β et γ . Les proportions, déterminées par CPV et par RMN ^1H à partir des signaux correspondants aux protons éthyléniques de chaque forme (forme β : $\delta(\text{CH}_2)$ 4.90 ppm; forme γ : $\delta(\text{CH}=\text{CH})$ 5.32 ppm) montrent la formation préférentielle de l'isomère γ (forme γ : 91%, forme β : 9%).

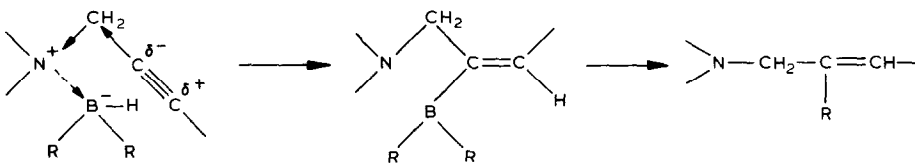
Par contre, ce même composé 1 réagit avec un dialkylborane plus volumineux le DTB par exemple, en donnant uniquement la forme γ (essai 21). La même observation est faite avec la comparaison du *N*-méthylpropargylphosphoramide 4 (essai 19 et 22).

(b) *Influence des substituants de l'atome d'azote.* Nous remarquons que les pourcentages des deux formes β et γ ne dépendent pas de l'environnement du phosphore (R^1). Ainsi, les *N*-alkylpropargylphosphoramides **1** ($R^1 = C_2H_5O$, $Y = O$, $R^2 = CH_3$), **3** ($R^1 = C_2H_5O$, $Y = S$, $R^2 = CH_3$), **4** ($R^1 = (CH_3)_2N$, $Y = O$, $R^2 = CH_3$) conduisent en présence du même agent d'hydroboration: le DCB à un mélange des deux formes β et γ (essai 16, 18, 19) dont les proportions sont sensiblement identiques: forme γ : 91–93%, forme β : = 9–7%.

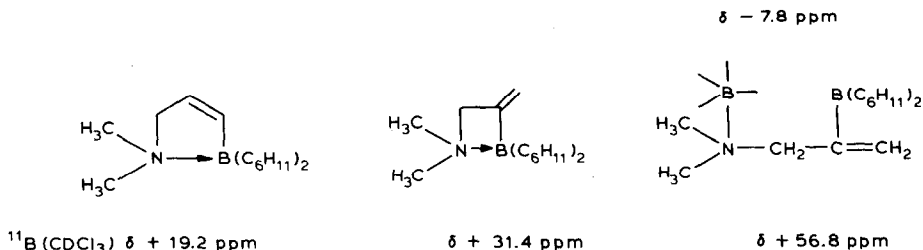
Par contre, le remplacement du substituant alkyle de l'azote $R^2 = CH_3$ par un groupement benzyle (essai 16 et 17) permet d'obtenir 100% de forme γ . Ceci est dû probablement à l'effet stérique du groupement benzyle qui empêche l'approche du bore sur le carbone β de l'insaturation.

La phosphorylation de l'atome d'azote confère donc aux *N*-alkylpropargylphosphoramides une régiosélectivité d'addition en γ de l'hydrure du bore analogue à celle manifestée par les alcynes [8].

Cette formation préférentielle de l'isomère γ en fonction d'effets stériques doit trouver une explication supplémentaire dans l'absence de complexation entre l'atome d'azote et celui du bore. En effet, la quaternisation de l'azote due à la formation du complexe acide-base de Lewis polarise fortement la triple liaison en raison d'un plus grand effet inductif attracteur et ceci doit se traduire par la formation d'amine *N*-allylique substituée en β :



C'est ce qu'obtenait Torregrosa lors de l'hydroboration d'amines *N*-propargyliques [3]. L'absence de complexation par *N*-phosphorylation est mise en évidence lorsqu'on examine les spectres de RMN ^{11}B des phosphoramidoorganoboranes synthétisés. Ceux-ci présentent, en effet, un seul signal vers 34 ppm même dans le cas de l'hydroboration de *N*-alkylpropargylphosphoramides où nous avons un mélange des deux formes β et γ . Comparée aux valeurs observées dans les diverses formes obtenues lors de l'hydroboration d'amines *N*-propargyliques [3] rapportées ci-dessous:



nous ne pouvons expliquer cette valeur unique que par une structure linéaire non complexée où les atomes de bore des deux formes β et γ ont un environnement sensiblement analogue.

Cette particularité a déjà été mise en évidence lors de travaux sur l'hydroboration de *N*-alkylallylphosphoramides.

le blocage de l'atome d'azote dans des amines propargyliques par un groupe phosphoryle élimine les possibilités de complexation azote-bore redonnant à la réaction d'hydroboration sa régiosélectivité normale: addition préférentielle en γ de la chaîne carbonnée insaturée.

Par ailleurs, aucune différenciation des deux formes n'a été possible à partir des spectres de RMN ^{31}P dans les cas où existent les deux formes isomères β et γ (présence d'un signal unique).

(c) *Intérêt synthétique.* D'une manière générale, l'obtention de *N*-alkylallylphosphoramides de configuration connue n'est pas très aisée. Les méthodes anciennes, à partir d'halogénophosphates, d'amines primaires ou secondaires et d'halogénures d'allyle [9] exigent des halogénures d'allyle correctement substitués et de configuration précise. Les possibilités d'alkyler directement les *N*-alkylpropargylphosphoramides ne sont pas toujours univoques [4] et nécessitent une réduction stéréospécifique de la triple liaison.

De ce fait, la réaction d'hydroboration-ioduration de *N*-alkylpropargylphosphoramides peut donc correspondre à une nouvelle voie d'accès aux *N*-alkylallylphosphoramides de configuration (*Z*). Dans l'immédiat, seuls quelques cas ont été développés en fonction de l'étude de l'hydroboration que nous nous étions proposée. L'inconvénient majeur réside certainement dans l'accès aux dialkylboranes [10]. Une possibilité serait l'utilisation de thexylalkylboranes compte tenu de la faible aptitude à la migration du groupe thexyle [11]. De même, des modifications variées sur les chaînes substituants l'azote peuvent être envisagées. C'est d'ailleurs dans le but de généraliser cette méthode que nous poursuivons ce travail.

De plus, l'obtention d'amines éthyléniques de configuration (*Z*) selon le procédé classique d'hydrolyse acide de la liaison P-N [12], conduit à de bons résultats qu'ils nous restent à valoriser.

Conclusion

Le blocage de la fonction amine, par un groupement phosphoryle dans des amines *N*-propargyliques, élimine la complexation azote-bore et permet de retrouver une régiosélectivité et une stéréosélectivité analogues à celles des alcynes.

Plusieurs phosphoramidoorganoboranes ont ainsi été préparés et leur réactivité étudiée dans le cadre de la réaction d'ioduration permettant d'obtenir des *N*-alkylallylphosphoramides de configuration unique (*Z*).

Par élimination du groupement protecteur de l'atome d'azote, il est possible d'accéder aux amines β -éthyléniques correspondantes.

Partie expérimentale

Les chromatogrammes en phase vapeur ont été réalisés au moyen d'un appareil INTERSMAT 16 CF 112 sur colonne analytique OV₁ à 1% de 2 mètres. Les spectres IR ont été enregistrés sous forme de film à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer 683. Les spectres de RMN ^{11}B et ^{31}P ont été réalisés par un appareil BRUKER WH 90, ceux en ^1H par un appareil Varian T 60. Les déplacements chimiques sont exprimés par rapport au TMS pris comme référence interne pour le proton, à $\text{BF}_3(\text{OCH}_3)_2$ pour le bore, à H_3PO_4 pour le phosphore. La multiplicité des signaux

est indiquée par les abréviations suivantes: s: singulet; d: doublet; t: triplet; q: quadruplet; m: multiplet.

Synthèse des *N*-alkylpropargylphosphoramides

Méthode A. A 0.1 mole de chlorure d'acide phosphorique (ou thiophosphorique) en solution dans 150 cm³ d'éther sec est ajouté, goutte à goutte à 0°C, un mélange de 0.1 mole de *N*-méthylpropargylamine et de 0.12 mole de triéthylamine dans 25 cm³ d'éther sec; l'addition terminée, on laisse revenir à température ambiante et on maintient l'agitation pendant 3 h. On filtre le sel d'amine et la solution est lavée 2 à 3 fois par 30 cm³ d'eau puis séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation du solvant, les composés sont obtenus purs par distillation. Leurs caractéristiques physiques sont données dans le Tableau 1.

N-Méthyl *N*-propargyldiéthoxyphosphoramide (essai 1). IR ν (cm⁻¹): 2100 (C=CH); 980 (P-N); RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 1.35 (t, 6H, CH₃C); 2.30 (t, 1H, $\equiv$ CH); 2.78 (d, 3H, NCH₃); 3.80 (dd, 2H, N-CH₂); 4.10 (qd, 4H, CH₂O).

N-Méthyl *N*-propargyldiéthoxythiophosphoramide (essai 3). IR ν (cm⁻¹): 2100 (C=CH); RMN ¹H (CDCl₃) δ ppm: 1.35 (t, 6H, CH₃C); 2.28 (t, 1H, $\equiv$ CH); 2.82 (d, 3H, N-CH₃); 3.90 (dd, 2H, N-CH₂); 4.08 (qd, 4H, CH₂O).

N-Méthyl *N*-propargyl bis-diméthylphosphoramide (essai 4). IR ν (cm⁻¹): 2100 (C=CH); 980 (P-N); RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 2.22 (t, 1H, $\equiv$ CH); 2.70 (d, 12H, N-CH₃); 2.74 (d, 3H, N-CH₃); 3.80 (dd, 2H, N-CH₂).

Méthode B. A une suspension de 0.1 mole de HNa placée dans 25 cm³ de THF sec est additionnée, goutte à goutte, 0.1 mole du composé (R¹)₂P(Y)NHR², préparé par action du chlorure d'acide phosphorique sur l'amine correspondante. La réaction est achevée par un léger chauffage jusqu'à la fin du dégagement gazeux. On additionne à -10°C 0.13 mole de bromure de propargyle en solution dans 10 cm³ de THF sec. Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante et agité pendant 1 h. Après hydrolyse (20 cm³ d'eau) et extraction au chloroforme, les *N*-alkylpropargylphosphoramides sont obtenus purs par distillation ou recristallisation. Leurs caractéristiques physiques sont données dans le Tableau 1.

N-Benzyl *N*-propargyl diéthoxyphosphoramide (essai 2). IR ν (cm⁻¹): 2100 (C $\equiv$ CH); 990 (P-N); RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 1.35 (t, 6H, CH₃-C); 2.30 (t, 1H, $\equiv$ CH); 3.70 (dd, 2H, N-CH₂); 4.10 (qd, 4H, CH₂O); 4.35 (d, 2H, CH₂Ar); 7.35 (m, 5H, Ar).

N-benzyl *N*-propargyl bis-diméthylphosphoramide (essai 5) IR ν (cm⁻¹): 2100 (C $\equiv$ CH); 990 (P-N); RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 2.30 (t, 1H, $\equiv$ CH), 2.75 (d, 12H, N-CH₃); 3.70 (dd, 2H, N-CH₂); 4.35 (d, 2H, CH₂Ar); 7.40 (m, 5H, Ar).

Synthèse des agents d'hydroboration

Le dicyclohexylborane, le disiamylborane et le dithexylborane ont été obtenus selon les méthodes décrites par Brown et coll. [8].

Synthèse des phosphoramidoorganoboranes

A 0.025 mole de *N*-alkylpropargylphosphoramide en solution dans 10 cm³ de THF sec est ajoutée, à température ambiante et sous azote, 0.025 mole de borane. La solution est ensuite agitée durant 1 h. L'évaporation du solvant, sous vide poussé, conduit au phosphoramidoorganoborane qui se présente sous forme d'huile.

Sa structure a été vérifiée par l'examen des spectres IR et de RMN ^1H , ^{11}B et ^{31}P . Les déplacements chimiques observés en RMN ^{11}B et ^{31}P sont donnés dans le Tableau 2. Les spectres IR et de RMN ^1H confirment la présence des bandes caractéristiques de ces produits à savoir: IR ν (cm^{-1}): 1640 ($\text{C}=\text{C}$); RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 5.80–6.40 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$) absence de $\text{C}\equiv\text{CH}$.

Synthèse des *N*-alkylallylphosphoramides

A une solution de phosphoramidoorganoborane fraîchement préparée (0.01 mole, 10 ml THF sec) sont ajoutés 6 cm^3 de soude 6*M* puis une solution d'iode (0.01 mole, 5 cm^3 de THF). On observe une décoloration rapide du milieu réactionnel. On laisse agiter pendant 30 min puis on extrait au chloroforme et on sèche sur sulfate de sodium. Après évaporation du solvant, le *N*-alkylallylphosphoramide est obtenu pur par distillation. Sa structure est vérifiée par l'étude des spectres IR et de RMN et sa pureté est contrôlée par CPV. Les résultats de l'analyse élémentaire (C.H.N.P.) pour tous les produits sont conformes dans leur précision avec leurs formules brutes ($\text{C} \pm 0.32$; $\text{H} \pm 0.35$; $\text{N} \pm 0.40$; $\text{P} \pm 0.25$).

N-Méthyl *N*-(cyclohexyl-3-propène-2 yl) diéthoxyphosphoramide (Z) (essai 16). Eb. $130^\circ\text{C}/0.05$ mmHg; IR ν (cm^{-1}): 1640 ($\text{C}=\text{C}$); RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.36 (t, 6H, CH_3); 1.50 (m, 10H, CH_2); 2.65 (d, 3H, $\text{N}-\text{CH}_3$); 3.20 (m, 1H, CH); 3.60 (d, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2$); 4.09 (qd, 4H, CH_2O); 5.32 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$, $J(\text{H}-\text{H})$ 7 Hz); $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{P}$.

N-Benzyl *N*-(cyclohexyl-3 propène-2 yl) diéthoxyphosphoramide (Z) (essai 17). Eb. $142^\circ\text{C}/0.05$ mmHg; IR ν (cm^{-1}): 1640 ($\text{C}=\text{C}$); RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.35 (t, 6H, CH_3); 1.50 (m, 10H, CH_2); 3.05 (m, 1H, CH); 3.50 (dd, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2$); 4.08 (qd, 4H, CH_2O); 4.20 (m, 2H, CH_2Ar); 5.30 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$, $J(\text{H}-\text{H})$ 6 Hz); 7.30 (m, 5H, Ar); $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{NO}_3\text{P}$.

N-Méthyl *N*-(cyclohexyl-3 propène-2 yl) diéthoxythiophosphoramide (Z) (essai 18). Eb. $82^\circ\text{C}/0.05$ mmHg; IR ν (cm^{-1}): 1640 ($\text{C}=\text{C}$); RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.32 (t, 6H, CH_3); 1.50 (m, 10H, CH_2); 2.70 (d, 3H, $\text{N}-\text{CH}_3$); 3.15 (m, 1H, CH); 3.80 (dd, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2$); 4.02 (qd, 4H, CH_2O); 5.30 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$, $J(\text{H}-\text{H})$ 7 Hz); $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{PS}$.

N-Méthyl *N*-(cyclohexyl-3 propène-2 yl) bis(diméthylphosphoramide) (Z) (essai 19). Eb. $145^\circ\text{C}/0.1$ mmHg; IR ν (cm^{-1}): 1640 ($\text{C}=\text{C}$); RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.50 (m, 10H, CH_2); 2.58 (d, 3H, $\text{N}-\text{CH}_3$); 2.68 (d, 12H, $\text{N}-\text{CH}_3$); 3.10 (m, 1H, CH); 3.60 (dd, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2$); 5.35 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$, $J(\text{H}-\text{H})$ 7 Hz); $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{OP}$.

N-Benzyl *N*-(cyclohexyl-3 propène-2 yl) bis(diméthylphosphoramide) (Z) (essai 20). Eb. $140^\circ\text{C}/0.05$ mmHg; IR ν (cm^{-1}): 1640 ($\text{C}=\text{C}$); RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1.50 (m, 10H, CH_2); 2.60 (m, 12H, $\text{N}-\text{CH}_3$); 3.02 (m, 1H, CH); 3.60 (dd, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2$); 4.20 (d, 2H, CH_2Ar); 5.30 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$, $J(\text{H}-\text{H})$ 6 Hz); 7.30 (m, 5H, Ar); $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{OP}$.

N-Méthyl *N*-(triméthyl-4,4,5 hexène-2 yl) diéthoxyphosphoramide (Z) (essai 21). Eb. $102^\circ\text{C}/0.1$ mmHg; IR ν (cm^{-1}): 1640 ($\text{C}=\text{C}$); RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 0.80 (d, 6H, CH_3); 0.95 (d, 6H, CH_3); 1.30 (t, 6H, CH_3-C); 1.75 (m, 1H, CH); 2.68 (d, 3H, $\text{N}-\text{CH}_3$); 3.84 (dd, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2$); 4.05 (qd, 4H, CH_2O); 5.30 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$, $J(\text{H}-\text{H})$ 5 Hz); $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{P}$.

N-Méthyl *N*-(diméthyl-4,5 hexène-2 yl) bis(diméthylphosphoramide) (Z) (essai 22). Eb. $135^\circ\text{C}/0.03$ mmHg; IR ν (cm^{-1}): 1650 ($\text{C}=\text{C}$); RMN ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 0.90 (m, 9H, CH_3); 1.8 (m, 2H, CH); 2.60 (d, 3H, $\text{N}-\text{CH}_3$); 2.70

(d, 12H, N-CH₃); 3.80 (dd, 2H, N-CH₂); 5.40 (m, 2H, CH=CH, $J(\text{H-H})$ 7 Hz); C₁₃H₃₀N₃OP.

Synthèse des amines β éthyléniques

A 10 mmol de *N*-alkylallylphosphoramide sont ajoutés, sous agitation, 30 ml d'HCl 2*N*. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 12 h puis ramené à température ambiante. Une extraction au chlorure de méthylène permet d'éliminer les fractions non aminées. La phase aqueuse est alors alcalinisée (pH 9–10) par une solution aqueuse de soude et extraite au chloroforme. Après séchage sur sulfate de sodium l'évaporation du solvant conduit à l'amine β -éthylénique correspondante. Sa structure a été vérifiée par IR et RMN¹H sur le produit brut compte-tenu de sa pureté (95%) contrôlée par CPV.

N-Méthylamino-3 cyclohexyl-1 propène-1 (Z). Rdt. (brut): 90%; IR ν (cm⁻¹): 3300 (NH); 1650 (C=C); RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 1.2 à 2.0 (m, 11H, CH₂, NH); 2.4 (s, 3H, NCH₃); 3.02 (m, 1H, CH); 3.60 (dd, 2H, N-CH₂); 5.40 (m, 2H, CH=CH, $J(\text{H-H})$ 7 Hz).

N-Benzylamino-3 cyclohexyl-1 propène-1 (Z). Rdt. (brut): 88%; IR ν (cm⁻¹): 3300 (NH); 1645 (C=C); RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 1.2 à 2.0 (m, 11H, CH₂, NH); 3.05 (m, 1H, CH); 3.50 (dd, 2H, N-CH₂); 4.20 (m, 2H, CH₂Ar); 5.35 (m, 2H, CH=CH, 6 Hz); 7.30 (m, 5H, Ar).

N-Méthylamino-1 triméthyl-4,4,5 hexène-2 (Z). Rdt. (brut): 92%; IR ν (cm⁻¹): 3300 (NH); 1640 (C=C); RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 0.80 (d, 6H, CH₃); 0.95 (d, 6H, CH₃); 1.75 (m, 1H, CH); 2.65 (s, 2H, N-CH₃); 3.80 (dd, 2H, N-CH₂); 5.28 (m, 2H, CH-CH, $J(\text{H-H})$ 5 Hz).

N-Méthylamino-1 diméthyl-4,5 hexène-2 (Z). Rdt. (brut): 90%; IR ν (cm⁻¹): 3300 (NH); 1650 (C=C); RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 0.90 (m, 9H, CH₃); 1.8 (m, 2H, CH); 2.65 (s, 3H, N-CH₃); 3.82 (dd, 2H, N-CH₂); 5.37 (m, 2H, CH-CH, $J(\text{H-H})$ 7 Hz).

Bibliographie

- 1 J.L. Torregrosa, M. Baboulène, V. Spéziale and A. Lattes, J. Organomet. Chem., 277 (1984) 159.
- 2 Z. Benmaarouf-Khallayoun, M. Baboulène, V. Spéziale and A. Lattes, J. Organomet. Chem., 289 (1985) 309.
- 3 J.L. Torregrosa, M. Baboulène, V. Spéziale and A. Lattes, Tetrahedron, 38 (1982) 2355.
- 4 B. Corbel, J.P. Paugam, M. Dreux and P. Savignac, Tetrahedron Lett., 11 (1976) 835.
- 5 J.P. Paugam, B. Corbel and G. Sturtz, Synthesis, (1974) 730.
- 6 M.L. Martin and G. Martin, Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire Azoulay, 1971.
- 7 G. Zweifel and H. Arzoumanian, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 3652.
- 8 H.C. Brown, Organic synthesis via boranes, John Wiley and Sons, New York, 1975.
- 9 A. Zwierzak, Synthesis, (1975) 507 et réf. citées.
- 10 H.C. Brown and A.W. Moerikofer, J. Am. Chem. Soc., 84 (1962) 1478.
- 11 E. Negishi and H.C. Brown, Synthesis, (1974) 77.
- 12 J.F.W. McOmie, Protective groups in organic chemistry, Plenum Press, London and New York, 1973.