

Origine conformationnelle des dédoublements de bandes carbonyles dans les spectres infrarouge d' α -aminocétone—II. Application à l'analyse conformationnelle d' α -aminocétone asymétriques

A. GASET

Institut du Génie Chimique I.N.P. chemin de la loge, 31 Toulouse

A. VERDIER

I.N.S.A.T. Dt. de Chimie, Av. de rangueil 31077 Toulouse-Cédex

et

A. LATTES

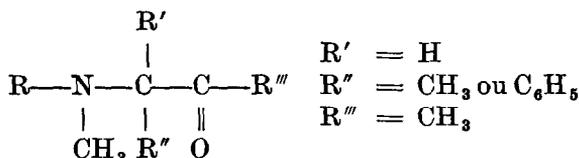
Laboratoire des composés azotés polyfonctionnels, E.R.A. au C.N.R.S.

n° 264, Université Paul Savatier 31077 Toulouse-Cedex

(Received 9 July 1973; Revised 15 March 1974)

Abstract—By infrared and NMR spectrometry the nature of privileged conformers in asymmetric α -aminoketones has been determined. In all cases *gauche* rotamers are predominant, but relative proportions in different *cis* and *gauche* forms vary with aminoketone structures, solvents and temperature.

DANS LE cadre d'une étude de l'induction asymétrique assistée nous avons été amené à synthétiser des α -aminocétone, du type:



présentant un carbone asymétrique entre l'azote et le groupe carbonyle.

Il était intéressant de réaliser l'étude conformationnelle de ces dérivés qui peuvent conduire à trois conformères privilégiés: *cis*, G₁ et G₂.

A. ETUDE PAR R.M.N. DE L'EFFET DE TEMPÉRATURE SUR L'ÉQUILIBRE CONFORMATIONNEL

Lors d'une étude de l'analyse conformationnelle d'une série d' α -halogénocétone acycliques, CARISTAN et LUSSAN [12] ont suivi l'évolution des spectres de

- [1] A. VERDIER, J. BONNET et A. LATTES, *C.R. Acad. Sci.* **263**, 1240 (1966).
 [2] A. GASET, L. LAFAILLE, A. VERDIER et A. LATTES, *Bull. Soc. chim.* p. 4108 (1968).
 [3] N. H. CROMWELL, R. E. BAMBURY et J. L. ADELFGANG, *J. Amer. chem. soc.* **82**, 4241 (1960).
 [4] J. BONNET, A. ABADIE et A. VERDIER, *C.R. Acad. Sci.* **276**, 515 (1973).
 [5] A. ABADIE, Thèse de Doctorat de Spécialité, Toulouse, 1967.
 [6] A. ABADIE, C. MICHEL, P. MAURET, *C.R. Acad. Sci.* **264**, 1433 (1967).
 [7] H. BODOT, J. A. BRAUN et J. FEDIERE, *Bull. Soc. chim.* 3253 (1968).
 [8] A. MASSAT et J. E. DUBOIS, *J. Mol. Structure.* **4**, 385 (1969).
 [9] J. E. DUBOIS, A. MASSAT et Ph. GUILLAUME, *J. mol. Struct.* **403**, (1969).
 [10] P. COMBELAS, F. CRUEGE, J. LASCOMBE, C. QUIVORON, M. REY-LAFON et B. SEBILLE, *Spectrochim. Acta* **26A**, 1323 (1970).
 [11] P. COMBELAS, F. CRUEGE, J. LASCOMBE, C. QUIVORON et M. REY-LAFON, *J. chem. phys.* **668** (1969).
 [12] A. CARISTAN et C. LUSSAN, *J. chim. phys.* **66**, 1569 (1969).

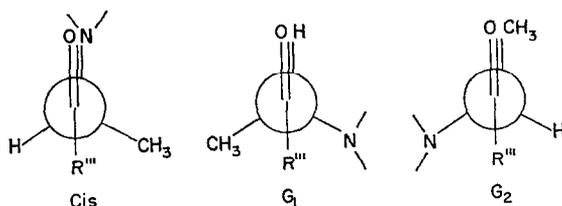


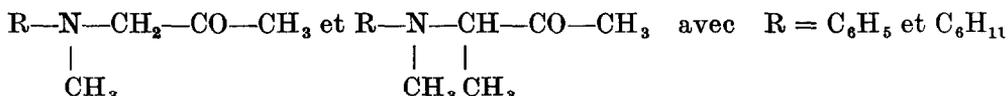
Fig. 1

RMN réalisés à différentes températures. Ils montrent ainsi que le proton lié au carbone chloré est sensible au changement de conformation mais que son caractère acide, mis en évidence par RAPPE [13] et FREJAVILLE [14], serait à l'origine d'associations intermoléculaires entre la fonction cétone d'une molécule et ce proton d'une autre.

Les variations de température modifient dans le même sens ces deux effets: son augmentation se traduit par une diminution du déplacement chimique et son invariance est une indication en faveur de l'existence d'une seule conformation.

L'analogie entre les résultats que nous avons observés au cours de l'étude infrarouge d' α -aminocétone et ceux indiqués par la littérature pour les α -halogénocétone ainsi que la mise en évidence du caractère acide du proton en α de l'azote par deutériation, nous permettent de supposer un comportement analogue à l'effet de température.

L'étude de la variation du déplacement chimique $\delta = f(T)$ (Fig. 2) pour les composés:



en solution dans le tétrachlorure de carbone, est en faveur de l'existence de plusieurs conformations. Toutefois le résultat de la spectrométrie de RMN peut ne pas

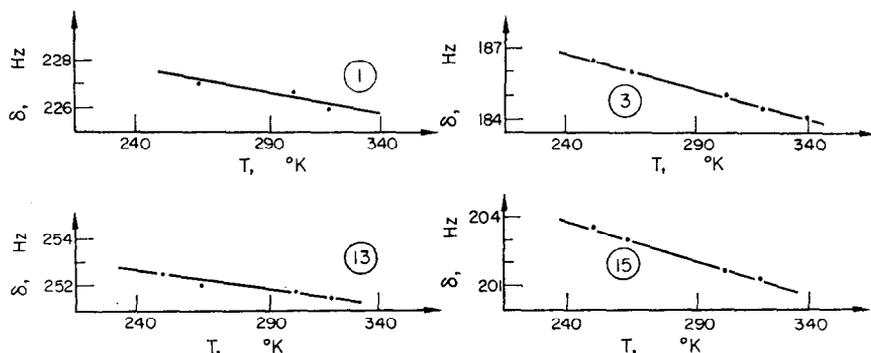


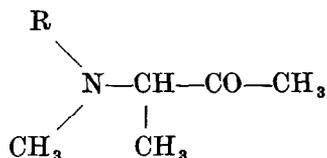
Fig. 2. Influence de la température sur les déplacements chimiques des amino-cétone 4, 6, 16, 18 (solvant: CCl_4 , fraction molaire: $x = 0,5$).

[13] C. RAPPE, *Acta. chem. Scand.* **19**, 276 (1965).

[14] G. FREJAVILLE, Thèse Sciences, Orsay, 1967.

être une preuve absolue d'un équilibre conformationnel, l'auto-association des molécules d'aminocétone pouvant entraîner une variation de $\delta = f(T)$ dans le même sens.

Cependant ces résultats sont confirmés par l'étude infrarouge des aminocétones



B. ETUDE PAR INFRAROUGE DE L'INFLUENCE DE LA NATURE DU SUBSTITUANT R" SUR L'EQUILIBRE CONFORMATIONNEL

Examinons successivement le comportement des substances à substituants R" différents dont les Tableaux 1 et 2 rassemblent les positions des bandes d'absorption $\nu_{\text{C=O}}$ à l'état pur (I) et en solution (II).

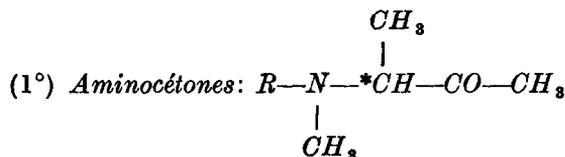
Tableau 1. Fréquences d'absorption $\nu_{\text{C=O}}$ et $2\nu_{\text{C=O}}$ (en cm^{-1}) de quelques α -aminocétones à l'état pur

Aminocetones	N°	R	$\nu_{\text{C=O}}$ (fondamentale) cm^{-1}	$\nu' = 2\nu_{\text{C=O}}$ (harmonique) cm^{-1}
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{O} \end{array}$	16	C_6H_5	1722	3413
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{O} \end{array}$	17	CH_3	1721	3425
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{O} \end{array}$	18	C_6H_{11}	1719	3418
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{O} \end{array}$	19	C_6H_5^*	1694	3375
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{O} \end{array}$	20	CH_3	1687	3356
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{O} \end{array}$	21	C_6H_{11}	1684	3350

* Spectre en pastille KBr.

En effet dans cette série de produits *les spectres infrarouge* présentent une bande de vibration $\nu_{\text{C=O}}$ quasiment symétrique qui en fait ne correspond pas à un seul conformère: l'étude de ces bandes $\nu_{\text{C=O}}$ à l'analyseur de courbes relevant l'existence de plusieurs conformères.

Les fortes dilutions utilisées lors de l'étude infrarouge de ces composés permettent d'exclure l'hypothèse du phénomène d'auto-association ci-dessus.



L'examen du tableau 3 conduit aux remarques suivantes:

Le massif symétrique du carbonyle peut être décomposé en utilisant un analyseur de courbes, en deux ou trois bandes d'inégales intensités suivant le solvant

Tableau 2. Influence du solvant sur le déplacement des bandes d'absorption $\nu_{C=O}$ cm^{-1} et de leurs harmoniques $\nu' = 2\nu_{C=O}$ cm^{-1}

Aminocétones	N°	R	$\nu_{C=O}$	CCl_4		$\nu_{C=O}$	CH_3CN	
				$\Delta\nu$	$\nu' = 2\nu_{C=O}$		$\Delta\nu'$	$\Delta\nu$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{O} \end{array}$	16	C_6H_5	G	3420	1704 tf 1718	8,5	3414	18
			<i>Cis</i>					
	17	CH_3	G	3416	1726,5 1714,5	11	3410	
<i>Cis</i>			1708 tf 1719 1730 tf					
18	C_6H_{11}	G	3411	1711,5 1725 f	13,5	3403		
		<i>Cis</i>						1706 f 1717
19	C_6H_5	G	3364	1690 1707 f				
		<i>Cis</i>						1691 1706 tf
20	CH_3	G	16	1688 1702,5	14,5	3355 ~3380	25	
		<i>Cis</i>						1890,5 1699
21	C_6H_{11}	G	18	1685 1694	~9	3348 ~3365	17	
		<i>Cis</i>						1688 1698

f = bande de faible intensité, tf = bande de très faible intensité

Tableau 3. Intensités relatives des bandes $\nu_{C=O}$ de quelques aminocétones:

Aminocétones	Solvants	R		
		C_6H_5	CH_3	C_6H_{11}
		% G/ <i>Cis</i>	G/ <i>Cis</i>	G/ <i>Cis</i>
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{R}'' \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{O} \end{array}$	CCl_4	94/6	96/4	95/5
		CH_3CN	87/13	89/11
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{O} \end{array}$	CCl_4	94/6	83/17	79/21
		CH_3CN	91/9	80/20

choisi. Dans tous les cas on observe de façon prédominante une bande d'absorption de très forte intensité (90%). De façon générale, on constate la présence:

de trois bandes dans les proportions approximatives de: 5%, 90%, 5% dans CCl_4 .

de deux bandes seulement, d'importance très inégale, dans l'acétonitrile.

Nous tenons à signaler que la proximité de ces bandes ainsi que la faible intensité de certaines rendent très difficile la lecture des fréquences de ces dernières. On conçoit donc que leurs intensités soient données également de façon approximative.

Néanmoins, lorsque la polarité du solvant augmente, le pourcentage de la bande de fréquence la plus forte croît. Donc par analogie avec les résultats précédents et avec ceux de BODOT [15], il semble logique d'attribuer cette bande au conformère *cis* puisque la valeur de la fréquence $\nu_{\text{C=O}}$ est plus faible dans l'acétonitrile que dans le tétrachlorure de carbone. De plus le remplacement d'un H

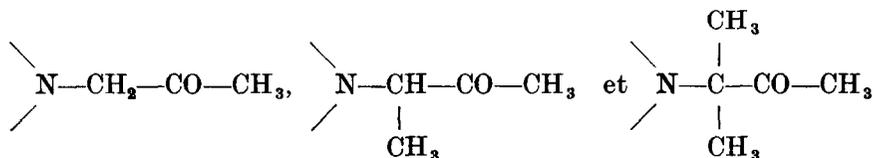
(du carbone aminé de $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$) par un groupe méthyle a pour effet de diminuer surtout les fréquences des vibrations des isomères de rotation *cis* [16].

La forme de l'harmonique est la même que celle de la fondamentale mais il n'est pas possible de pointer ces bandes avec précision.

Justification de la prédominance des isomères gauches

Il a été montré dans différentes publications que l'augmentation de taille d'un substituant alkyle en α d'un carbonyle diminue la fréquence $\nu_{\text{C=O}}$.

C'est en effet ce qui est observé dans notre travail lorsque l'on compare les valeurs des fréquences apparentes pour les aminocétone:



Parmi les explications possibles de cette diminution de fréquence on peut considérer:

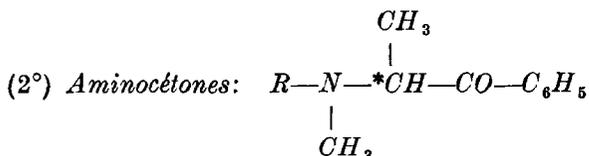
un enrichissement en électrons du vibreur $\text{C}=\text{O}$ par "effet donneur d'élec-

trons" des groupements méthyles. La densité électronique au niveau de l'oxygène se trouve donc augmentée, ce qui force cet atome à s'écarter de l'azote électronégatif. Le taux d'isomère de rotation *cis* sera donc affaibli. Ce phénomène sera d'autant plus net que la densité électronique autour de l'azote sera plus forte.

[15] A. CARISTAN et H. BODOT, *Bull. Soc. chim.* 3227 (1967).

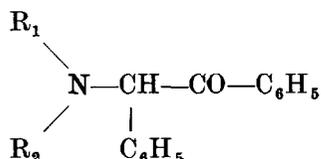
[16] M. HIROTA, T. HAGIWARD et H. SATONAKA, *Bull. chem. Soc. Jap.* 40, 2439 (1967).

Il faut ajouter à ceci le rôle de l'encombrement stérique qui entraîne selon HALFORD [17], une diminution de la fréquence $\nu_{C=O}$.



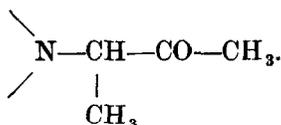
Pour ces aminocétone la conjugaison du phényle avec le groupe carbonyle abaisse la fréquence $\nu_{C=O}$.

Le même phénomène est observé par GRALAK [18] avec quelques aminocétone du type



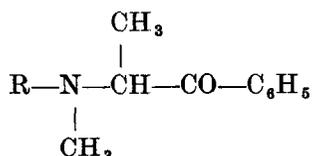
en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Cet auteur indique deux bandes d'absorption $\nu_{C=O}$ pour les aminocétone ayant des substituants aliphatiques sur l'azote. Il ne signale qu'une bande dans le cas d'un substituant aromatique ce qui correspond à ce que nous observons dans le cadre des aminocétone



Seule l'utilisation de l'analyseur de courbes nous a permis de mettre en évidence la présence de bandes secondaires.

Les résultats de GRALAK sont comparables à ceux que nous observons dans le même solvant pour les aminocétone du type:

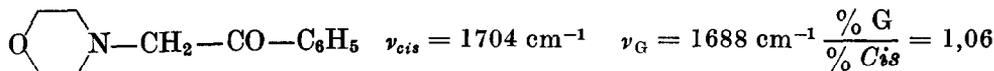
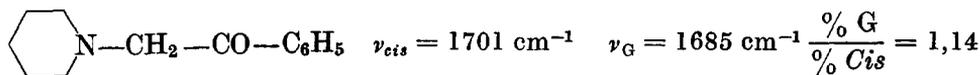


Bien que la présence d'un carbone asymétrique laisse prévoir l'existence de trois isomères de rotation, il est difficile d'attribuer chaque bande. Néanmoins par

[17] J. O. HALFORD, *J. chem. Phys.* **24**, 830 (1956).

[18] J. GRALAK, Thèse 3ème cycle, Rouen 1970.

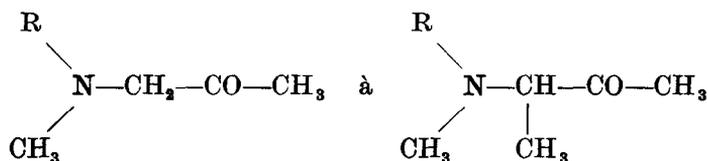
analogie avec l'étude précédente et avec les travaux de BODOT [15] sur les chloro-cétones et ceux de CROMWELL [3] relatifs aux α -aminocétones :



la bande de fréquence la plus élevée peut être attribuée au rotamère *cis*.

Quant aux conformères *gauches*, il n'est pas possible d'attribuer G_1 et G_2 . Cependant deux points sont à remarquer :

(a) La substitution sur le carbone en α de l'azote favorise l'isomère de rotation *gauche*. En effet, quelle que soit la nature de R l'intensité de la bande relative à cet isomère augmente lorsqu'on passe de :

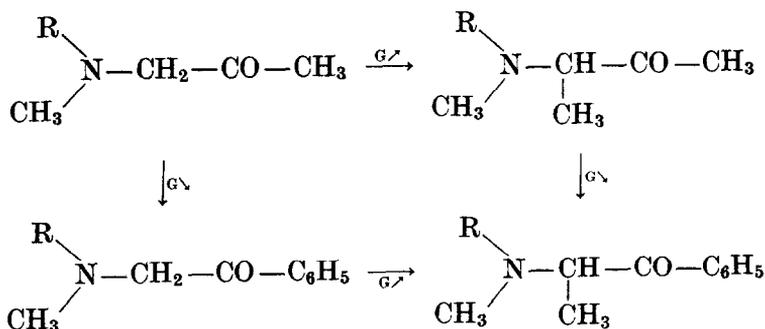


Le même phénomène est observé dans le cadre d'aminocétones à groupe aminé aliphatique, lorsque l'on compare les valeurs des rapports % forme G / % forme *Cis* de CROMWELL avec ceux que nous avons mesurés ;

(b) Par ailleurs, nous avons signalé que l'augmentation de l'encombrement stérique de R''' (CH_3 , sec-Bu, t-Bu) favorise l'isomère *cis*. Le même phénomène est observé ici lorsque l'on passe de $R''' = \text{CH}_3$ à $R''' = \text{C}_6\text{H}_5$ aussi bien pour

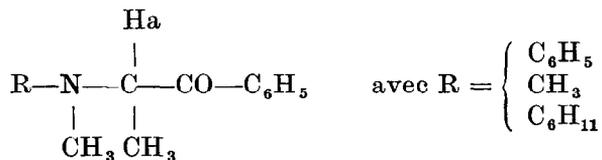


Ces observations sont résumées sur le schéma suivant :



C. INTERPRETATIONS

Pour les composés:



Le taux de conformère *cis* augmente également avec la polarité du solvant mais, à l'inverse des autres aminocétone, le pourcentage de la forme *cis* croît dans le même sens que les valeurs des *pKa* [19]. Les paramètres qui modifient ainsi l'équilibre conformationnel peuvent être les différences de basicité entre les aminocétone, car l'encombrement stérique est le même pour chaque conformère pris individuellement.

De plus, il faut ajouter que lorsque la basicité de l'azote croît les conformères *gauches* (G_1 , G_2) sont défavorisés par suite de la répulsion entre le doublet de l'azote et les orbitales Π du noyau phényle répulsion qui augmente avec la valeur du *pKa*. Ceci rejoint les conclusions de THIL [20] qui place en tête des groupements à effet polaire le phényle lorsque celui-ci est en compétition avec un halogène. Dans notre cas, c'est un azote moins électro-négatif qu'un halogène qui est opposé au phényle. Il est donc normal que cette observation, déjà remarquable entre les aminocétone où $\text{R} = \text{CH}_3$ et C_6H_{11} , soit très nette lorsque l'on compare ces dernières et celles où $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$.

Ces remarques semblent confirmées par l'analyse des spectres de RMN de ces produits qui permet de proposer des conformations privilégiées pour ces composés. Tableaux 4 et 5.

La valeur élevée, observée pour ces trois aminocétone, du déplacement chimique du proton H_α en α de l'azote, est liée à la présence du groupe phényle.

Tableau 4. Déplacements chimiques (ppm) des aminocétone:

		$\begin{array}{c} \text{R}-\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$							
$\delta(\text{ppm})$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \end{array}$		$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}-\text{CH}-\text{C}- \\ \diagdown \quad \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$		$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$		
	(s)		(q)		(d)		(s)		
solvant									
R	CCl_4	$\text{DMSO } d_6$	CCl_4	$\text{DMSO } d_6$	CCl_4	$\text{DMSO } d_6$	CCl_4	$\text{DMSO } d_6$	
C_6H_5	2,70	2,70	4,26	4,57	1,21	1,20	2,05	2,08	
CH_3	2,20	2,15	2,95	3,03	1,04	0,98	2,11	2,10	
C_6H_{11}	2,12	2,12	3,33	3,41	1,01	0,98	2,09	2,08	

[19] A. GASET, Thèse Doctorat d'Etat, Toulouse 1972.

[20] L. THIL, Thèse de Doctorat d'Etat, Strasbourg 1972.

Tableau 5. Déplacements chimiques (ppm) des aminocétones

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{R}-\text{N}-\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \\
 | \\
 \text{CH}_3
 \end{array}$$

$\delta(\text{ppm})$	(s)		(q)		(d)	
	CCl ₄	DMSO d ₆	CCl ₄	DMSO d ₆	CCl ₄	DMSO d ₆
C ₆ H ₅	2,54	2,60	5,13	5,55	1,30	1,30
CH ₃	2,23	2,20	3,96	4,25	1,16	1,11
C ₆ H ₁₁	2,17	2,12	4,26	4,48	1,18	1,11

** Remarquons les valeurs des déplacements chimiques du proton qui semblent indiquer un déblindage considérable. La molécule devrait se trouver dans une conformation privilégiée telle que le déblindage puisse se manifester.

En effet la conjugaison des électrons π du groupe carbonyle et du noyau aromatique, impose à ce dernier une position particulière et du noyau aromatique, permettant une délocalisation électronique des deux groupes insaturés. Dans ces conditions une position en *cis*, ou très proche, du proton H_a avec le noyau aromatique correspond aux résultats de l'analyse de RMN: le proton H_a se trouve dans la zone de déblindage du noyau aromatique [21].

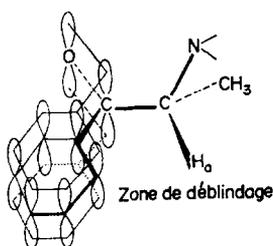


Schéma 1.

L'examen des conformations possibles en fonction de ces résultats permet d'éliminer l'hypothèse d'un taux important de la forme G_1 dans laquelle H_a se

[21] L. M. JACKMAN et S. STERNHELL, *Applications of N.M.R. Spectroscopy in Organic Chemistry* p. 227, 2nd Edition, Pergamon Press, Braunschweig (1969).

trouve en dehors du cône de déblindage. Au contraire les conformations G_2 et *cis* sont favorables à ce phénomène. L'utilisation d'un solvant de forte constante diélectrique favorise la forme *cis* (la plus polaire), ce qui se traduit par un déblindage supplémentaire du proton H_a et confirme ces hypothèses conformationnelles.

Ainsi la forme *cis* est favorisée par la répulsion électronique du noyau aromatique et de l'azote des aminocétones N-aliphatiques qui s'oppose à l'effet répulseur de l'oxygène. Une diminution de la valeur du pKa semble alors favorable à une élévation du taux de la forme G_2 .

En fait la position de l'équilibre conformationnel paraît être fonction de la basicité de l'azote placé entre deux groupes électroniquement riches en compétition. La valeur du déplacement chimique du proton H_a traduit simplement l'évolution de cet équilibre.

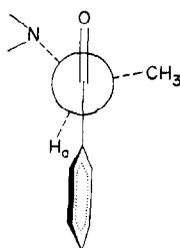
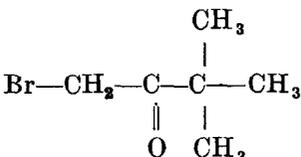
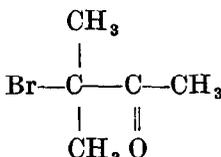
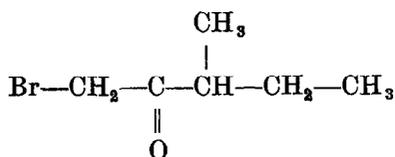
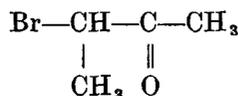
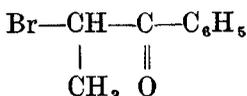
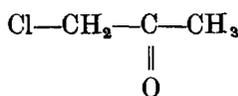


Schéma 2.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Preparation des halogénocétones

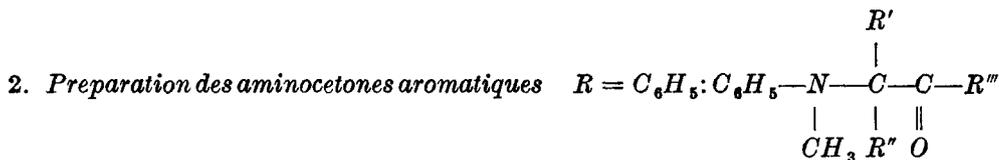
Parmi les halogénocétones utilisées:



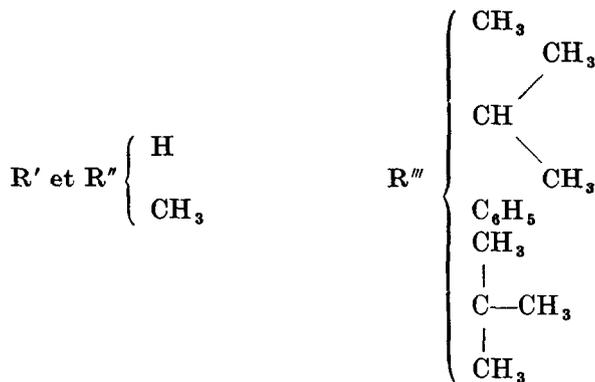
les deux premières sont des produits commerciaux, les quatre autres ont été synthétisées par la méthode de GAUDRY et MARQUET [22, 23].

[22] M. GAUDRY et A. MARQUET, *Tetrahedron* **26**, 5617 (1970).

[23] M. GAUDRY et A. MARQUET, *Tetrahedron* **26**, 5617 (1970).



Méthode 1. Ces aminocétones, pouvant conduire à la formation d'indoles, ont été préparées en utilisant la méthode de VERKADE [24].

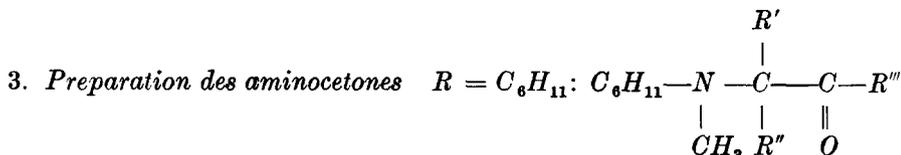


Cependant, le maintien à une température plus basse que celle indiquée par VERKADE mais pendant un temps plus long, a permis d'augmenter le rendement.

N° 7:	$R' = R'' = H$	$R''' = \text{sec. Bu}$	$n_D^{25} = 1,5319$	Rdt % = 72
	Eb (°C/mm Hg): 146°/3			
N° 10:	$R' = R'' = H$	$R''' = \text{t. Bu}$	$n_D^{25} = 1,5308$	Rdt % = 80
	Eb (°C/mm Hg): 144°/3			
N° 16:	$R' = HR'' = CH_3$	$R''' = CH_3$	$n_D^{25} = 1,542_5$	Rdt % = 76
	Eb (°C/mm Hg) = 114°/3, 134°/7(30)			
N° 19:	$R' = HR'' = CH_3$	$R''' = C_6H_5$	$n_D^{25} = 1,600_5$	Rdt % = 85
	Eb (°C/mm Hg) = 172°/3			(31)

Méthode. Le passage par le chlorhydrate, permettant dans le cas précédent d'éliminer l'indole par lavage à l'éther, est inutile pour l'aminocétone 13.

N° 13:	$R' = R'' = CH_3$	$R''' = CH_3$	$n_D^{25} = 1,535_5$	Rdt % = 48
	Eb (°C/mm Hg) = 120°/3			



Méthode 2. Nous avons toujours utilisé la technique proposée par MAGEE, HENZE MEISENHEIMER et ses collaborateurs [25, 26]; quels que soient les substituants

[24] E. F. J. JANETZKY, P. E. VERKADE et J. LIESTE, *Rec. Trav. chim., Pays-Bas* **65**, 192 (1946).

[25] J. W. M. MAGEE et H. HENZE, *J. amer. chem. Soc.* **62**, 910 (1940).

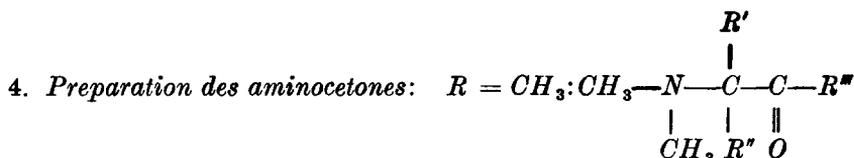
[26] J. MEISENHEIMER, L. ANGERMANN, O. FINN et E. VIEWEG, *Ber.* **57**, 1744 (1924).

R' et R'', deux moles d'amine et une mole d'halogénocétone sont agitées pendant 40 hr au reflux de l'éther éthylique.

N° 9:	R' = R'' = H	R''' = sec.Bu		
	Eb (°C/mm Hg) = 126°/3		$n_D^{25} = 1,463_8$	Rdt % = 54
N° 12:	R' = R'' = H	R''' = t.Bu		
	Eb (°C/mm Hg) = 110°/3		$n_D^{25} = 1,465_0$	Rdt % = 58
N° 18:	R' = HR'' = CH ₃	R''' = CH ₃		
	Eb (°C/mm Hg) = 91°/4		$n_D^{25} = 1,465_8$	Rdt % = 51
N° 21:	R' = HR'' = CH ₃	R''' = C ₆ H ₅		
	Eb (°C/mm Hg) = 154°/3		$n_D^{25} = 1,534_1$	Rdt % = 58

Méthode 2'. Cependant la préparation de l'aminocétone 15 par cette technique conduit à un très mauvais rendement (15%, probablement dû au fort encombrement stérique des réactifs. L'utilisation du T.H.F., comme solvant, améliore sensiblement la réaction (25%). Les meilleurs résultats (70%) sont obtenus en plaçant les réactifs, sans solvant, dans une ampoule scellée et maintenue à 60°C pendant 50 hr.

N° 15:	R' = R'' = CH ₃	R''' = CH ₃		
	Eb (°C/mm Hg) = 96°/2		$n_D^{25} = 1,469_4$	Rdt % = 25



Méthode 3. Une mole d'halogénocétone est ajoutée à deux moles de diméthylamine en solution aqueuse à 40% [27 et 28]. Les réactifs étant maintenus à 0°C pendant 12 hr. Un retour progressif à la température ambiante suivi d'un léger chauffage (40°C) termine la réaction. Du chlorure d'ammonium est ajouté au mélange réactionnel jusqu'à saturation. On extrait ensuite l'aminocétone à l'éther éthylique.

N° 8:	R' = R'' = H	R''' = sec.Bu		
	Eb (°C/mm Hg) = 175°/760		$n_D^{25} = 1,424_1$	Rdt % = 67
N° 11:	R' = R'' = H	R''' = t.Bu		
	Eb (°C/mm Hg) = 153/760		$n_D^{25} = 1,424_6$	Rdt % = 78
N° 17:	R' = HR'' = CH ₃	R''' = CH ₃		
	Eb (°C/mm Hg) = 135°/760		$n_D^{25} = 1,417_2$	Rdt % = 65
N° 20:	R' = HR'' = CH ₃	R''' = C ₆ H ₅		
	Eb (°C/mm Hg) = 106°/760		$n_D^{25} = 1,522_8$	Rdt % = 75

(31)

[27] J. W. M. MAGEE et H. HENZE, *J. amer. chem. Soc.* **60**, 2148 (1938).

[28] J. A. KING et F. H. McMILLAN, *J. org. chem. Soc.* **73**, 4451 (1951).

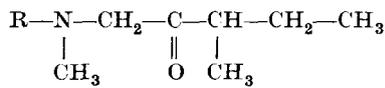
[29] G. F. HENNION et A. C. PERRINO, *J. org. Chem.* **26**, 1073 (1961).

[30] E. F. J. JANETZKY et P. E. VERKADE, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **65**, 691 (1946).

[31] M. K. MULLER, *Ann. Chem.* **70** (1956).

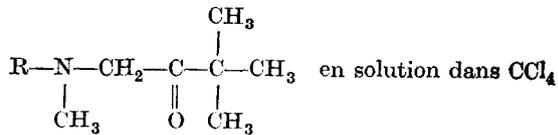
[32] M. OKI et H. NAKANISHI, *Bull. Soc. chim. Japan.* **44**, 3144 (1971). **44**, 3197 (1971). **44**, 3148 (1971).

Tableau 6. Déplacements chimiques (ppm) des aminocétones:



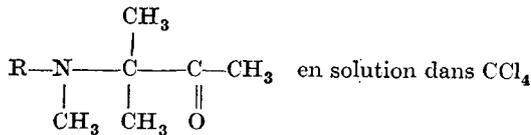
R	solvant		solvant		solvant		solvant	
	CCl ₄	CD ₃ COCD ₃						
C ₆ H ₅	2,91	2,97	3,92	4,18	2,39	2,58	0,95	1,05
CH ₃	2,27	2,15	3,08	3,15	2,56	2,70	1,02	1,01
C ₆ H ₁₁	2,18	2,25	3,07	3,24	2,69	2,80	0,96	1,02

Tableau 7. Déplacements chimiques (ppm) des aminocétones:



R	δ(ppm)		t. Bu
	N-CH ₃	N-CH ₂ -C=O	(s)
C ₆ H ₅	2,89	4,16	1,15
CH ₃	2,28	3,23	1,14
C ₆ H ₁₁	2,20	3,35	1,14

Tableau 8. Déplacements chimiques (ppm) des aminocétones:



R	δ(ppm)		δ(ppm)	
	N-CH ₃	N-C-CH ₃	C-CH ₃	(s)
C ₆ H ₅	2,85	1,25	2,08	
CH ₃	2,15	1,04	2,14	
C ₆ H ₁₁	2,20	1,12	2,13	

Méthode 3'. L'utilisation de diméthylamine à 25% dans l'éthanol permet d'obtenir l'aminocétone 14 avec un bon rendement. Après addition d'acide chlorhydrique 4 N l'éthanol est évaporé puis le mélange réactionnel est neutralisé par de la soude. La partie organique est ensuite extraite à l'éther.

N° 14: $R' = R'' = R''' = CH_3$
 Eb (°C/mm Hg) = 65°/46 $n_D^{25} = 1,424_8$ Rdt % = 61
 (29)Eb'(°C/mm Hg) = 78°/68 $n_D^{25} = 1,428_0$ Rdt % = 54

5. Méthodes physicochimiques

Nous avons signalé dans des travaux précédents les conditions expérimentales d'obtention des spectres d'infrarouge [2 et 19] et la méthode de calcul des moments dipolaires [4].

Les spectres de RMN (Tableaux 6, 7, et 8) ont été réalisés sur appareil VARIAN A. 60, après mise en solution des produits dans différents solvants; la référence interne utilisée est le T.M.S. La multiplicité des signaux est indiquée par les initiales:

s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet

Quand le signal n'est pas simple, le déplacement chimique indiqué correspond toujours à son centre.