

ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DE DIALKYLAMINOMÉTHYLPROPÈNES 2-FONCTIONNALISÉS VIS-A-VIS DU CYCLOPENTADIÈNE

M. Ould Mhamed, H. Mrabet, M. L. Efrit

*Laboratoire de Synthèse Organique et Hétérocyclique, Département de Chimie,
Faculté des Sciences de Tunis,
Campus Universitaire 2092 Manar II Tunis – Tunisie*

(Reçu le 15 Avril 2008, accepté le 10 Mai 2008)

RESUME : La réaction de Diels-Alder entre les dérivés acryliques **1** et le cyclopentadiène offre une voie d'accès facile à des bicyclo[2.2.1]hept-5-ène substitués **2** et **3**. La stéréochimie des produits obtenus a été établie.

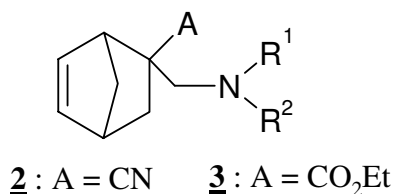
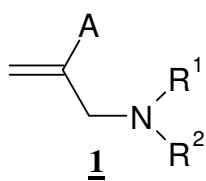
Mots clés : Diels-Alder, cyclopentadiène, bicyclo[2.2.1]hept-5-ène,

ABSTRACT: The Diels-Alder reaction between the acrylic products **1** and the cyclopentadiene offers an easy access road to substituted bicyclo[2.2.1]hept-5-ene **2** and **3**. The stereochemistry of the obtained products was established.

Key words : Diels-Alder, cyclopentadiene, bicyclo[2.2.1]hept-5-ene

INTRODUCTION

Des travaux récents réalisés dans notre laboratoire ont montré que les dérivés acryliques **1** (A= CN, CO₂Et) sont d'excellents agents bi-électrophiles-1,3. Ils constituent des précurseurs d'une large gamme d'hétérocycles [1-5]. Nous montrons dans le présent travail que ces synthons sont également de bons diénophiles dans la réaction de Diels-Alder. Le choix du diène s'est porté sur le cyclopentadiène, ce qui nous a permis d'obtenir des bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2-carbonitriles **2** et des bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2-carboxylate d'éthyle **3** très recherchés en tant qu'analogues de substances naturelles [6,7].



* correspondant, e-mail : mohamedlotfi.efrit@fst.rnu.tn, tél : + 216 71872600, fax : + 216 7188500

RESULTATS ET DISCUSSION

La condensation du cyclopentadiène sur les 2-(dialkylaminométhyl) propènenitriles d'une part et sur les 2-(dialkylaminométhyl) acrylates d'éthyle d'autre part conduit respectivement à des bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2-carbonitriles **2** et des bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2-carboxylates d'éthyle **3** substitués par un groupement dialkylaminométhyle (Schéma-1).

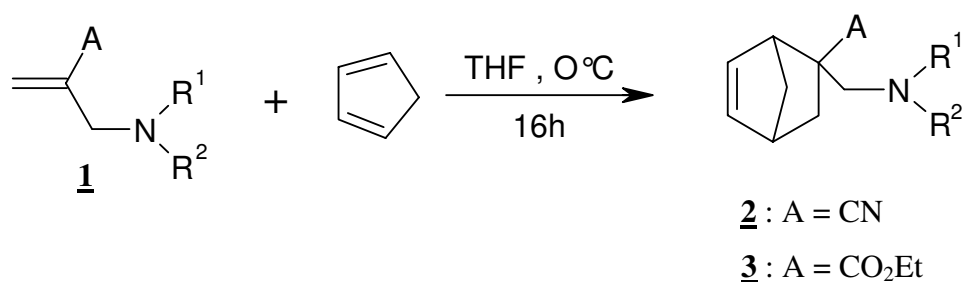


Schéma-1

Dans le but d'optimiser les conditions de la réaction des 2-(dialkylaminométhyl) propènenitriles d'une part et des 2-(dialkylaminométhyl) acrylates d'éthyle d'autre part, sur le cyclopentadiène, plusieurs essais ont été réalisés. L'évolution de la réaction a été suivie en déterminant le taux de conversion calculé par rapport au substrat **1**. Nous donnons dans le tableau suivant les principaux résultats :

Tableau-1

Essai*	Cyclopentadiène (mmol)	Solvant	Temps (heures)	Taux de conversion (%)
1	5	THF	24	0
2	10	THF	24	65
3	15	THF	16	100
4	15	Ether	16	0
5	20	THF	9	100

*Acrylate : 5 mmol. Température : 0°C à l'addition jusqu'à la température ambiante. Solvant : 5 mL.

L'analyse de ces résultats montre que lorsque le rapport cyclopentadiène / dérivé acrylique est égal à 1, la réaction n'évolue pas au cours du temps. A mesure que ce rapport augmente, la conversion augmente. Cette dernière est totale pour un rapport égal à 3.




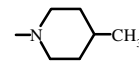
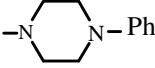
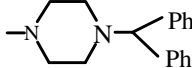
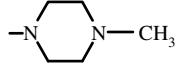
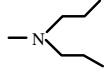
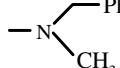
En revanche, lorsque le rapport dépasse cette limite, nous avons constaté l'apparition de nouveaux produits secondaires dus probablement à une seconde attaque du cyclopentadiène sur le produit bicyclique formé [8,9].

Deux solvants ont été testés. Pour le même temps de réaction, l'éther a donné un taux de conversion nul.

Signalons par ailleurs que nous avons effectué la réaction à 0°C et sans catalyseur. Ces conditions expérimentales douces sont justifiées par la présence du groupement dialkylaminométhyle sur le C-2 du diénophile qui l'appauvrit davantage et rend la réaction de cycloaddition plus facile. Pour synthétiser les composés bicycliques **2** et **3** nous avons adopté les conditions de l'essai 3.

Les produits **2** et **3** synthétisés ainsi que les rendements sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau-2

NR ¹ R ²	A	Produit	Rdt %*
	CN	2a	74
	CO ₂ Et	3a	73
	CN	2b	71
	CO ₂ Et	3b	72
	CN	2c	63
	CN	2d	60
	CN	2e	70
	CN	2f	68
	CO ₂ Et	3c	69
	CO ₂ Et	3d	59
	CO ₂ Et	3f	57

* Après purification par chromatographie sur colonne

L'adjonction, dans le milieu réactionnel, de perchlorate de lithium, catalyseur souvent utilisé pour exalter la réactivité du diénophile [10,11] n'a pas permis d'améliorer outre mesure le rendement de la réaction.

Les structures des composés **2** et **3** ont été établies à partir de leurs données spectroscopiques. En RMN ¹H, le passage des dérivés acryliques **1** aux composés bicycliques **2** et **3** s'accompagne, entre autres, par la disparition des deux signaux relatifs aux protons éthyléniques présents dans les produits de départ. En outre, nous signalons que les deux protons du groupement méthylène porté par l'azote, magnétiquement équivalents dans le substrat de départ, résonnent sous forme d'un système AB dû à la proximité d'un carbone asymétrique(C-2).

Les cycloadditions des diènes et diénophiles dissymétriques conduisent d'une manière générale, à deux adduits isomères résultant des deux orientations possibles des réactants. On assiste alors à la formation de deux adduits diastéréoisomères (endo et exo) (Schéma-2).

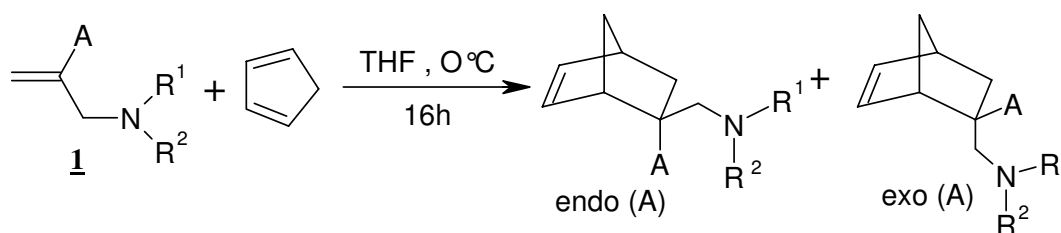


Schéma-2

L'absence de dédoublement des signaux sur les spectres de RMN ¹³C des composés bicycliques **2** (A = CN) montre qu'ils sont obtenus sous la forme d'un seul diastéréoisomère. Ce résultat est assez prometteur, étant donné qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser un acide de Lewis tels que SnCl₄ ou TiCl₄ [12,13] pour favoriser l'un ou l'autre des régioisomères. Par contre, pour les produits **3** (A = CO₂Et), deux diastéréoisomères sont formés.

Pour déterminer la stéréochimie des composés **2**, nous avons eu recours à la spectroscopie de RMN bidimensionnelle NOESY. En effet sur les spectres, on détecte une corrélation entre l'hydrogène du C-7 de l'adduit bicyclique et ceux du groupement méthylène lié à l'azote. Ce couplage n'est possible que lorsque le groupement nitrile est en position endo (Schéma-3).

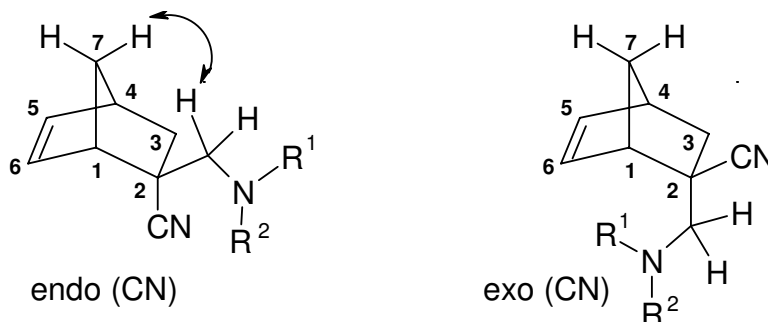


Schéma-3

Ce résultat est en accord avec certaines données de la littérature [14]. En effet, l'approche du diénophile s'effectue préférentiellement de manière à rendre maximales les interactions orbitales secondaires pour stabiliser au maximum l'état de transition. Cette orientation engendre la formation de l'isomère endo [15]. Les proportions relatives des deux diastéréoisomères endo/exo (CO₂Et) des composés **3**, estimées à partir de l'intégration des spectres de RMN ¹H sont de l'ordre de 7/3. Ces proportions ont été attribuées en nous référant à certaines données de la littérature [16]. En effet, les signaux correspondants au diastéréoisomère endo apparaissent à des champs plus faibles que ceux de l'isomère exo.

CONCLUSION

L'addition des dérivés acryliques **1** sur le cyclopentadiène conduit à la formation de nouveaux bicycles substitués (**2** et **3**) non décrits dans la littérature. Pour déterminer la stéréochimie des composés synthétisés, une étude spectroscopique bidimensionnelle a été menée. Les données des différents spectres des produits montrent que l'adduit **2** se présente uniquement sous la forme endo (CN) alors que le composé **3** se trouve sous la forme de deux diastéréoisomères dont l'endo (CO₂Et) est majoritaire. La formation exclusive du diastéréoisomère endo pour les composés **2** n'a pas nécessité l'utilisation de catalyseurs.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Appareillage

- *IR* : les spectres IR ont été enregistrés en solution dans CHCl_3 à l'aide d'un spectrographe PerKin-Elmer paragon 1000 PC dont la précision de mesure est de 4 cm^{-1} .
- *RMN* : les spectres de RMN ^1H et ^{13}C ont été effectués en solution dans CDCl_3 sur un spectromètre Brüker AC 300. Le TMS est utilisé comme référence interne. Les déplacements sont exprimés en ppm. Les abréviations suivantes sont utilisées : s (singulet), d (doublet), dd (doublet dédoublé), m (multiplet).
- *SM* : les spectres de masse ont été réalisés par impact électronique sur un appareil Agilent 5975B (puissance d'ionisation 70 eV).
- *Point de fusion* : les points de fusion, exprimés en degrés Celsius, ont été déterminés par la méthode des capillaires avec un appareil Büchi.
- Les substrats **1** ont été préparés selon la référence [17].

2. Mode opératoire

A 0,005 mole de produit **1** dans 5 mL de THF anhydre et sous atmosphère d'azote, on ajoute 3 équivalents de cyclopentadiène fraîchement distillé. On laisse le mélange sous agitation pendant 16 heures à 0°C . Le mélange est ensuite concentré sous vide et le brut purifié par chromatographie sur colonne avec un mélange éther - éther de pétrole (60 : 40).

2-(Pyrrolidin-1-ylméthyl)bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2-carbonitrile **2a**.

IR (CHCl_3); $\nu_{\text{CN}} = 2210,9 \text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H (CDCl_3); 1,11-1,16 (dd, 1H, $J = 12,30\text{Hz}$, 2,70Hz); 1,60-1,63 (d, 1H, $J = 9,30\text{Hz}$); 1,76-1,79 (d, 1H, $J = 9,30\text{Hz}$); 1,69-1,75 (m, 4H); 2,20-2,25 (dd, 1H, $J = 12,30\text{Hz}$, 3,90Hz); 2,38-2,49 (Système AB, $J = 12,90\text{Hz}$, 2H, $-\text{CH}_2\text{N}$); 2,59-2,70 (m, 4H); 2,95 (s, 1H); 3,24 (s, 1H); 5,97-6,00 (dd, 1H, $J = 5,38\text{Hz}$, 2,71Hz); 6,20-6,22 (dd, 1H, $J = 5,38$, 3,30Hz). RMN ^{13}C ; 138,44; 132,22; 126,84; 61,55; 54,90; 50,87; 48,88; 43,06; 42,62; 38,68; 23,80.

2-(Morpholin-4-ylméthyl)bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2-carbonitrile **2b**.

IR (CHCl_3); $\nu_{\text{CN}} = 2226,3 \text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H (CDCl_3); 1,10-1,15 (dd, 1H, $J = 12,04\text{Hz}$, 2,76Hz); 1,61-1,65 (d, 1H, $J = 9,00\text{Hz}$); 1,76-1,79 (d, 1H, $J = 9,00\text{Hz}$); 2,20-2,25 (dd, 1H, $J = 12,04\text{Hz}$, 2,80Hz); 2,21-2,39 (Système AB, $J = 13,80\text{Hz}$, 2H, $-\text{CH}_2\text{N}$); 2,47-2,67 (m, 4H); 2,96 (s, 1H), 3,25 (s, 1H); 3,67-3,72 (m, 4H); 5,95-5,97 (dd, 1H, $J = 5,40\text{Hz}$, 3,01Hz); 6,21-6,24 (dd, 1H, $J = 5,40\text{Hz}$, 2,98Hz). RMN ^{13}C ; 138,74; 132,80; 126,56; 66,94; 63,92; 54,47; 50,76; 48,62; 42,51; 42,24; 38,69.

2-(Pipéridin-1-ylméthyl)bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2-carbonitrile **2c**.

IR (CHCl_3); $\nu_{\text{CN}} = 2228,4 \text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H (CDCl_3); 1,09-1,14 (dd, 1H, $J = 12,30\text{Hz}$, 3,00Hz); 1,36-1,42 (m, 2H); 1,52-1,61 (m, 4H); 1,62-1,65 (d, 1H, $J = 9,00\text{Hz}$); 1,76-1,79 (d, 1H, $J = 9,00\text{Hz}$); 2,18-2,24 (dd, 1H, $J = 12,30\text{Hz}$, 3,90Hz); 2,16-2,34 (Système AB, $J = 13,20\text{Hz}$, 2H, $-\text{CH}_2\text{N}$); 2,39-2,61 (m, 4H); 2,93 (s, 1H); 3,24 (s, 1H); 5,95-5,98 (dd, 1H, $J = 5,40\text{Hz}$, 3,00Hz); 6,19-6,21 (dd, 1H, $J = 5,10\text{Hz}$, 3,00Hz). RMN ^{13}C ; 139,45; 132,37; 126,93; 64,25; 55,57; 50,80; 48,63; 42,70; 42,67; 38,82; 24,04; 23,95.

2-[(4-Méthylpipéridin-1-yl)méthyl]bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2-carbonitrile **2d**.

IR (CHCl_3); $\nu_{\text{CN}} = 2228,4 \text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H (CDCl_3); 0,89-0,92 (m, 3H, $-\text{CH}_3$); 1,09-1,14 (dd, 1H, $-\text{CH}_2-$, $J = 9,60\text{Hz}$, 3,00Hz); 1,21-1,30 (m, 1H, $-\text{CH}-\text{CH}_3$, 2H, $-\text{CH}_2-$); 1,46-1,62 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$, 1H, $-\text{CH}_2-$); 1,76-1,82 (d, 1H, $-\text{CH}_2-$, $J = 9,30\text{Hz}$); 2,03-2,08 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); 2,11-2,17 (dd, 1H, $-\text{CH}_2-$, $J = 9,60\text{Hz}$, 2,98Hz); 2,20-2,58 (Système AB, $J = 13,21\text{Hz}$, 2H, $-\text{CH}_2\text{N}$); 2,80-2,85 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$);

2,93 (s,1H); 3,24 (s,1H); 5,95-5,97 (dd, 1H, -CH=, $J = 5,14\text{Hz}$, $3,00\text{Hz}$); 6,19-6,21 (dd, 1H, -CH=, $J = 5,40\text{Hz}$, $2,99\text{Hz}$). RMN ^{13}C ; 139,44; 132,38; 126,94; 63,84; 54,74; 50,80; 48,63; 42,71; 42,46; 38,83; 34,35; 30,42; 21,86.

2-[(4-Phénylpipérazin-1-yl)méthyl]bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2-carbonitrile 2e.

F = 122-123 C°; IR (CHCl₃); $\nu_{\text{CN}} = 2179,8 \text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H (CDCl₃); 1,12-1,17 (dd, 1H, $J = 12,00\text{Hz}$, $3,00\text{Hz}$); 1,62-1,65 (d, 1H, $J = 9,00\text{Hz}$); 1,78-1,81 (d, 1H, $J = 9,00\text{Hz}$); 2,22-2,28 (dd, 1H, $J = 12,00\text{Hz}$, $3,18\text{Hz}$); 2,27-2,45 (Système AB, $J = 13,50\text{Hz}$, 2H, -CH₂N); 2,63-2,84 (m, 4H); 2,96 (s,1H); 3,17-3,21 (m, 4H); 3,28 (s,1H); 5,97-6,00 (dd, 1H, $J = 6,00\text{Hz}$, $3,30\text{Hz}$); 6,22-6,25 (dd, 1H, $J = 6,00\text{Hz}$, $2,70\text{Hz}$); 6,81-7,24 (m, 5H). RMN ^{13}C ; 151,26-116,06(C_{arom.}); 138,76; 132,22; 126,88; 63,50; 54,13; 50,84; 49,26; 48,80; 42,48; 42,33; 38,83. SM (m/z): 222(95); 161(63); 132(22); 106(100); 91(20); 77(53); 66(35); 56(55); 42(35).

2-[(4-Benzhydrylpipérazin-1-yl)méthyl]bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2-carbonitrile 2f.

F = 126-127 C°; IR (CHCl₃); $\nu_{\text{CN}} = 2176,3 \text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H (CDCl₃); 1,08-1,13 (dd, 1H, $J = 9,30\text{Hz}$, $3,00\text{Hz}$); 1,58-1,61 (d, 1H, $J = 9,00\text{Hz}$); 1,75-1,78 (d, 1H, $J = 9,00\text{Hz}$); 2,17-2,21 (dd, 1H, $9,30\text{Hz}$, $3,04\text{Hz}$); 2-21-2,38 (Système AB, $J = 13,20\text{Hz}$, 2H, -CH₂N); 2,39-2,42 (m, 4H); 2,53-2,66 (m, 4H); 2,91 (s, 1H); 3,21 (s, 1H); 4,21 (s, 1H, -CH(Ph)₂); 5,90-5,93 (dd, 1H, $J = 5,90\text{Hz}$, $2,85\text{Hz}$); 6,17-6,19 (dd, 1H, $J = 5,90\text{Hz}$, $2,40\text{Hz}$); 7,15-7,40 (m, 10H, -(Ph)₂). RMN ^{13}C ; 142,94-127,12(C_{arom.}); 138,59; 132,60; 126,91; 63,70; 54,54; 52,42; 51,93; 49,11; 48,84; 48,57; 42,63; 38,01.

2-(Pyrrolidin-1-yl)méthylbicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2-carboxylate d'éthyle 3a.

IR (CHCl₃); $\nu_{\text{C=O}} = 1726,1 \text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H (CDCl₃); 0,88-0,92 (d, 2H, -CH₂, $J = 12,00\text{Hz}$); 1,15-1,24 (m, 1H, -CH₂, 6H, 2 (-CH₃), 2H, -CH₂-); 1,27-1,37 (d, 2H, -CH₂, $J = 8,40\text{Hz}$); 1,56-1,60 (m, 8H, 2 (-CH₂-CH₂-)); 2,24-2,31 (m, 1H, -CH₂, 2H, -CH₂N, 8H, 2 (-CH₂-N-CH₂-)); 2,41-2,59 (Système AB, $J = 12,60\text{Hz}$, 2H, -CH₂N); 2,71 (s, 1H); 2,78 (s,1H); 2,90 (s, 1H); 3,31 (s, 1H); 3,99-4,26 (m, 4H, 2 (O-CH₂-)); 5,90-5,93 (dd, 1H, CH=, $J = 5,00\text{Hz}$, $2,70\text{Hz}$); 5,98-6,10 (m, 2H, 2 (CH=)); 6,11-6,16 (dd, 1H, CH=, $J = 5,10\text{Hz}$, $3,00\text{Hz}$). RMN ^{13}C ; 177,99; 177,48; 138,67; 138,56; 133,83; 133,67; 60,95; 60,75; 56,14; 55,44; 55,38; 55,07; 55,07; 54,82; 50,65; 49,30; 48,84; 48,18; 42,81; 42,14; 36,40; 35,42; 23,98; 23,76; 14,26; 14,22. SM (m/z): 216(82); 149(20); 98(100); 66(31); 55(52); 41(33).

2-(Morpholin-4-yl)méthylbicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2-carboxylate d'éthyle 3b.

IR (CHCl₃); $\nu_{\text{C=O}} = 1712,6 \text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H (CDCl₃); 0,89-0,93 (d, 2H, -CH₂, $J = 12,00\text{Hz}$); 1,14-1,25 (m, 1H, -CH₂, 6H, 2 (-CH₃), 2H, 2 (-CH₂-)); 1,34-1,42 (d, 2H, -CH₂, $J = 9,00\text{Hz}$); 2,18-2,32 (m, 2H, -CH₂N, 8H, 2 (-CH₂-N-CH₂-)), 1H, -CH₂-); 2,33-2,46 (Système AB, $J = 12,30\text{Hz}$, 2H, -CH₂N); 2,71 (s, 1H); 2,79 (s, 1H); 2,88 (s, 1H); 3,4 (s, 1H); 3,50-3,57 (m, 8H, 2 (-CH₂-O-CH₂)); 3,98-4,15 (m, 4H, 2 (-O-CH₂)); 5,88-5,90 (dd, 1H, CH=, $J = 6,15\text{Hz}$, $3,00\text{Hz}$); 5,95-5,98 (m, 2H, 2 (CH=)); 6,10-6,14 (dd, 1H, CH=, $J = 6,00\text{Hz}$, $J = 3,10\text{Hz}$). RMN ^{13}C ; 177,56; 177,01; 139,09; 138,64; 134,34; 133,33; 67,05; 67,01; 60,31; 60,00; 54,77; 54,70; 54,64; 54,42; 54,33; 54,17; 51,28; 49,67; 48,74; 47,33; 42,18; 42,13; 37,21; 36,24; 14,36; 14,34.

2-[(4-Méthylpipérazin-1-yl)méthyl]bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2-carboxylate d'éthyle 3c.

IR (CHCl₃); $\nu_{\text{C=O}} = 1718,0 \text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H (CDCl₃); 0,75-0,83 (d, 2H, -CH₂, $J = 12,00\text{Hz}$); 1,15-1,27 (m, 1H, -CH₂, 6H, 2x(-CH₃), 4H, 2x(-CH₂-)); 1,35 (s, 6H, 2 (N-CH₃)); 1,39-1,45 (m, 16H, 4 (N-CH₂-CH₂-N)); 1,74-1,79 (m, 1H, -CH₂, 2H, -CH₂N); 2,17-2,22 (Système AB, $J = 8,10\text{Hz}$, 2H, -CH₂N); 2,80 (s, 1H); 2,98 (s, 1H); 3,11 (s, 1H); 3,28 (s, 1H); 4,02-4,11 (m, 4H, 2x(-O-CH₂-)); 5,86-5,89 (dd, 1H, CH=, $J = 5,10\text{Hz}$, $3,60\text{Hz}$); 5,90-5,94 (m, 2H, 2 (CH=)); 5,96-6,13 (dd, 1H,

CH=, $J = 5,15\text{Hz}$, $3,40\text{Hz}$). RMN ^{13}C ; 177,45; 175,74; 138,81; 138,62; 135,80; 134,51; 69,45; 68,13; 62,51; 62,23; 60,88; 60,59; 56,80; 56,10; 52,74; 51,80; 48,09; 46,90; 46,87; 42,35; 42,01; 33,99; 33,30; 22,66; 21,19; 14,18; 14,12.

2-[(Dipropylamino)méthyl]bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2-carboxylate d'éthyle **3d**.

IR (CHCl₃); $\nu_{\text{C=O}} = 1728,0\text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H (CDCl₃); 0,71-0,80 (m, 12H, 4x(-CH₃)); 0,87-0,92 (dd, 2H, -CH₂-, $J = 12,00\text{Hz}$, $J = 3,00\text{Hz}$); 1,13-1,38 (m, 6H, 2 (CH₃), 2H, -CH₂-, 2H, -CH₂-, 1H, -CH₂-); 2,19-2,31 (m, 8H, 4 (N-CH₂-), 1H, -CH₂-, 2H, -CH₂N); 2,32-2,47 (Système AB, $J = 13,20\text{Hz}$, 2H, -CH₂N); 2,67 (s, 1H); 2,74 (s, 1H); 2,87 (s, 1H); 3,17 (s, 1H); 4,02-4,09 (m, 4H, 2x(-O-CH₂-)); 5,89-5,92 (dd, 1H, CH=, $J = 5,40\text{Hz}$, $3,00\text{Hz}$); 5,96-5,99 (m, 2H, 2 (CH=)); 6,07-6,13 (dd, 1H, CH=, $J = 6,00\text{Hz}$, $3,30\text{Hz}$). RMN ^{13}C ; 177,53; 176,21; 139,01; 138,57; 134,82; 133,55; 63,93; 62,04; 60,26; 59,93; 56,17; 56,10; 55,64; 54,94; 50,57; 49,26; 49,06; 47,24; 42,79; 41,92; 37,16; 35,94; 20,41; 19,55; 14,25; 14,19; 11,87; 11,81.

2-[[Benzyl(méthyl)amino]méthyl]bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2-carboxylate d'éthyle **3e**.

IR (CHCl₃); $\nu_{\text{C=O}} = 1727,1\text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H (CDCl₃); 0,98-1,03 (d, 2H, -CH₂-, $J = 12,00\text{Hz}$); 1,19-1,35 (m, 1H, -CH₂-, 6H, 2(-CH₃), 2H, -CH₂-); 1,42-1,46 (2H, -CH₂-, $J = 9,00\text{Hz}$); 2,09 (s, 3H, -CH₃); 2,16 (s, 3H, -CH₃); 2,36-2,39 (m, 1H, -CH₂-, 2H, -CH₂N); 2,40-2,63 (Système AB, $J = 12,18\text{Hz}$, 2H, -CH₂N); 2,77 (s, 1H); 2,85 (s, 1H); 2,88 (s, 1H); 3,28 (s, 1H); 3,43 (s, 2H, -CH₂Ph); 3,47 (s, 2H, -CH₂Ph); 4,14-4,19 (m, 4H, 2 (-O-CH₂-)); 5,92-5,97 (dd, 1H, CH=, $J = 6,00\text{Hz}$, $2,70\text{Hz}$); 6,01-6,04 (m, 2H, 2x(CH=)); 6,16-6,19 (dd, 1H, CH=, $J = 5,40\text{Hz}$, $3,00\text{Hz}$); 7,25-7,28 (m, 10H, 2(-Ph)). RMN ^{13}C ; 177,29; 175,88; 139,34; 138,94; 138,64-125,12 (C_{arom.}); 134,45; 133,74; 66,86; 65,24; 63,55; 63,29; 60,55; 60,36; 55,35; 55,24; 50,32; 49,38; 48,85; 48,27; 46,17; 45,15; 42,02; 41,17; 35,84; 34,67; 14,16; 14,11.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. Yaccoubi, M. L. Efrit, H. Zantour. *J. Soc. Chim. Tunisie*, **2002**, *4*, 1577.
- [2] F. Yaccoubi, M. L. Efrit, H. Zantour. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **2002**, *177*, 2321.
- [3] H. Mrabet, H. Zantour. *J. Soc. Alger. Chim.*, **2004**, *14*, 197
- [4] K. Dridi, M. L. Efrit et H. Zantour. *J. Soc. Chim. Tunisie*, **2005**, *7*, 43.
- [5] M. O. M'hamed, H. Mrabet, M. L. Efrit. *C. R. Chimie*, **2007**, *10*, 1147.
- [6] S. Danishefsky, W. Pearson, D. F. Harvey. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 2455.
- [7] K. Mikami, M. Terado, Y. Motoyama, T. Nakai. *Tetrahedron Asymetry*, **1991**, *2*, 643.
- [8] M-F. Grenier-loustalot, P. Grenier. *High Perform Polymers*, **1991**, *3*, 113.
- [9] A.C. Wong, W.M. Ritchey. *Macromolecules*, **1981**, *14*, 825.
- [10] S. Srivastava, A.P. Marchand, V. Vidyasagar, J. L. Flippen-Anderson, R. Gilardi, C. George, Z. Zachwieja, W. J. Le Noble. *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 247.
- [11] M. T. Reetz, A. Gansäuer, *Tetrahedron*, **1993**, *49*, 6025.
- [12] P. Yate, P. Eaton. *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 4436.
- [13] D. Nakashima, H. Yamamoto. *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 1251.
- [14] P. A. Grieco, J. J. Nunes, M. D. Gaul, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 4595
- [15] (a) W. Carruthers. *Cycloadditions in Organic Synthesis. Tetrahedron Organic Chemistry Series*. Vol. 8 Pergamon Press. **1990**.
(b) S. Kobayashi, K. A. Jørgensen, *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*, Ed. Wiley-VCH: Weinheim, **2002**.
- [16] J. H. Cooley, R. V. Williams. *J. Chem. Educ.*, **1997**, *74*, 582.
- [17] H. Krawczyk. *Synth. Comm.*, **1995**, *25*, 641.