

AMINOALCOYLATION AROMATIQUE PAR RECOMBINAISON

RADICALAIRE

Claude FABRE et Zoltan WELVART

(Laboratoire des mécanismes réactionnels, C.E.R.C.O.A.

Groupe de Laboratoires du C.N.R.S., 2, rue Henri-

Dunant, THIAIS - 94, France).

(Received in Belgium 25 May 1967)

La réactivité des combinaisons métaux alcalins - naphthalènes 1 a fait l'objet de nombreuses études (1). Ainsi, il est maintenant bien établi que les combinaisons 1 agissent avec des composés à hydrogène acide comme des réactifs basiques (2). Par contre leur action sur les halogénures et sur les sulfates d'alcoyles n'est pas univoque et conduit : a) soit au produit de réduction accompagné du produit de dismutation (3,4), b) soit au produit de duplication (4), c) soit, enfin, au dihydronaphtalène substitué (5, 6).

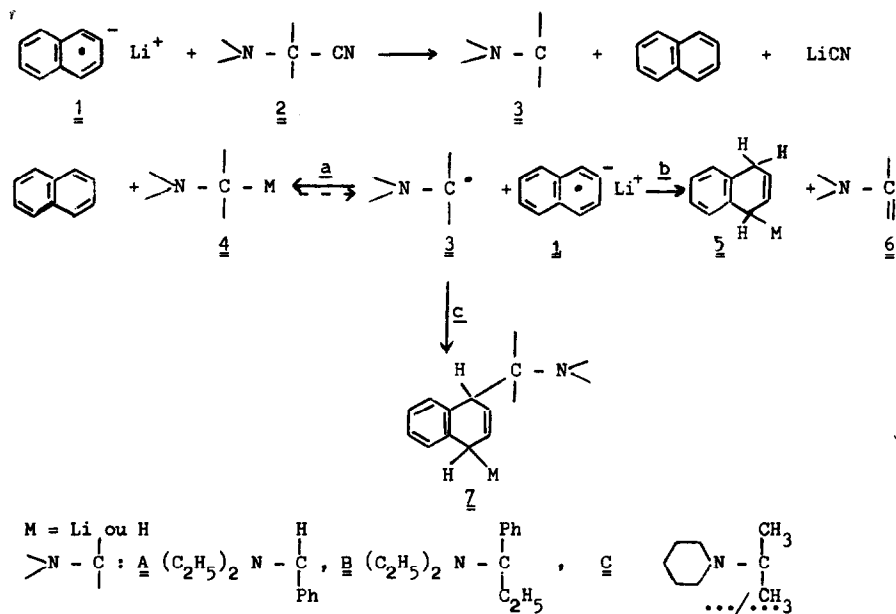
Dans le présent travail, nous allons montrer que les  $\alpha$ -aminonitriles 2 peuvent se comporter comme des halogénures, lorsqu'ils réagissent sur les combinaisons 1. En effet :

a) Nous avons établi précédemment que les  $\alpha$ -dialcoylamino-phénylacéto-nitriles 2A sont susceptibles d'être réduits par les combinaisons naphthalènes-lithiums 1 (7), réaction a tout-à-fait comparable à celle de réduction des halogénures par les combinaisons 1 (voir schéma I).

b) Lorsque nous avons fait réagir les combinaisons 1 sur l'aminonitrile 2B, nous n'avons isolé qu'une faible proportion d'amine de réduction 4 (M = H), la réaction principale étant la réaction de dismutation b conduisant à l'énamine 6. Cette réaction est semblable à la formation d'un hydrocarbure éthylénique à partir d'un halogénure.

c) La formation de dihydronaphtalène substitué (réaction c) a pu être mise en évidence lorsque nous avons fait réagir 1 sur l' $\alpha$ -aminonitrile 2C. Cette réaction conduisant au produit d'aminocoxylation du naphthalène 7 est prédominante dans ce cas (pour 2 moles de 2C, nous obtenons 0,5 mole de 7). Il est à signaler que le seul produit d'aminocoxylation obtenu est le composé 7. Nous n'avons pas isolé de produit correspondant à une addition du radical 3 sur le carbone  $\beta$  du noyau naphthalénique.

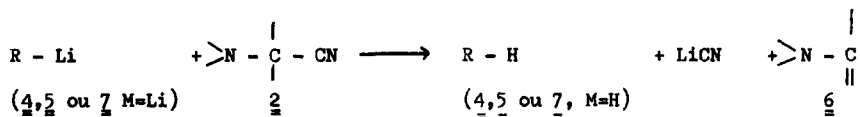
Schéma I



Dans la formation de l'amine 4 (M = H) de l'énamine 6 et du dihydronaphtalène substitué 7 (M = H) l'aminonitrile 2 a un double rôle :

- d'une part, il donne naissance au radical 3, ce radical réagissant par la suite avec une seconde molécule de naphthalène-lithium 1 selon les trois voies réactionnelles possibles : (a) réduction, (b) dismutation, (c) recombinaison radicalaire ;

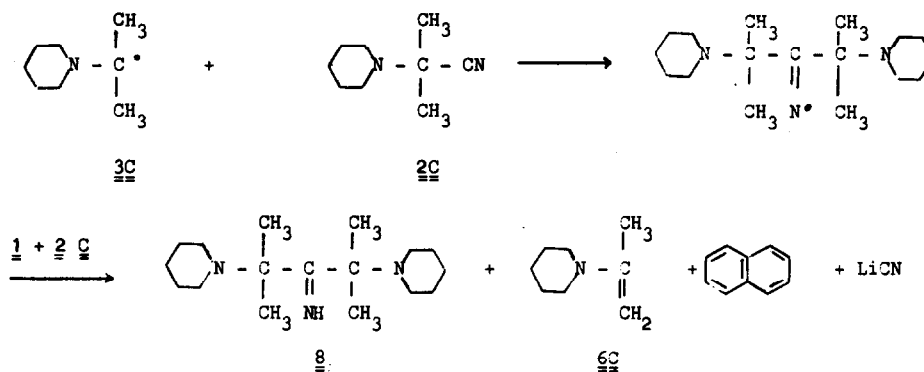
- d'autre part, il fournit un hydrogène acide aux organolithiens 4, 5 et 7 (M = Li), formés dans les trois réactions a, b et c, par une réaction d'élimination :



nous obtenons ainsi l'amine 4, le dihydronaphtalène 5 et le dihydronaphtalène substitué 7 (M = H), tandis que l'énamine 6 provient de l'aminonitrile 2.

Une telle réaction d'élimination entre des réactifs fortement basiques comme les amidures et les  $\alpha$ -aminonitriles est déjà connue (8) ; elle est aussi concevable pour les organolithiens intermédiaires. Effectivement, les énamines 6B et 6C ont été identifiées par leurs produits d'hydrolyse : la propiophénone d'une part, l'acétone et la pipéridine d'autre part (9).

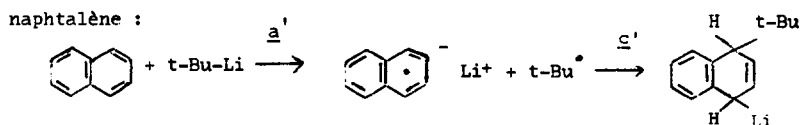
Pour l'aminonitrile 2C nous observons également la formation de cétimine 8 provenant de l'addition du radical 3C sur l'aminonitrile 2C (pour 2 moles de 2C, nous obtenons 0,1 mole de 8).



Les composés nouveaux 7 ( $M = H$ ) ( $F = 113-114^\circ$ ) et 8 ( $F = 56-57^\circ$ ) ont été identifiés par leurs spectres infrarouges, leurs spectres de résonance magnétique nucléaire et par leurs analyses élémentaires.

Ces résultats préliminaires montrent déjà que la formation prépondérante d'un des produits réactionnels 4, 6 ou 7 dépend de la structure de l' $\alpha$ -aminonitrile de départ. Il est donc raisonnable de penser que l'importance de la réaction de réduction a est fonction de la stabilité relative de l'organolithien intermédiaire 4 : cette stabilité décroît lorsque l'on passe du composé 4A à 4B à 4C. Cependant d'autres expériences sont nécessaires pour confirmer cette corrélation entre la stabilité de l'organolithien intermédiaire et la réaction prédominante.

Une telle influence de la stabilité relative des intermédiaires organolithiens est compatible avec la réversibilité de la réaction a et avec la propriété des réactifs fortement basiques de transférer un seul électron (10). Elle est en accord également avec les résultats de DIXON (11) et de BRYCE-SMITH (12) qui ont montré que le tert-butyl-lithium ou le chlorure de tert-butyl-magnésium sont susceptibles de s'additionner à des hydrocarbures aromatiques et notamment au



Les deux étapes successives possibles a' et c' de cette réaction sont analogues à la réaction inverse de a (voir schéma I), suivie de la recombinaison radicalaire c. L'analogie des deux réactions c et c' se manifeste également par le fait que dans les deux cas le dihydronaphtalène substitué obtenu préférentiellement est le dihydronaphtalène-1,4. A cause de cette orientation, l'aminocoxylation par recombinaison radicalaire peut présenter un intérêt comme méthode de synthèse et nous étudions maintenant sa généralité.

- REFERENCES -

- (1) - (a) J. Vidal et Y. Chauvin, Revue de l'Institut Français du Pétrole et Annales des Combustibles liquides, 19, 1218 (1964).  
(b) B.J. Mc Clelland, Chem. Rev., 3301 (1964).
- (2) - (a) H. Normant et B. Angelo, Bull. Soc. Chim., 1988 (1961) et 810 (1962).  
(b) L. Horner et H. Gusten, Ann. Chem., 652, 99 (1962).
- (3) - J.F. Garst, P.W. Ayers et R.C. Lamb, J. Amer. Chem. Soc., 88, 4620 (1966).
- (4) - C.D. Sargent, J.N. Cron et S. Bank, J. Amer. Chem. Soc., 88, 5363 (1966).
- (5) - R. Gerdil et E.A.C. Lucken, Helv. Chim. Acta, 44, 1966 (1961).
- (6) - D. Lipkin, F.R. Galiano et R.W. Jordan, Chem. Ind., 1657 (1963).
- (7) - C. Fabre et Z. Welvart, Bull. Soc. Chim., 2620 (1965).
- (8) - C.R. Hauser, H.M. Taylor et T.G. Ledford, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1786 (1960).
- (9) - L' $\alpha$ -aminonitrile 2A ne peut pas conduire à une énamine. Nous avons montré précédemment (7) que, lors de la réduction de ce composé, l'hydrogène réducteur est l'hydrogène "benzylique" d'une seconde molécule d' $\alpha$ -aminonitrile.

- (10) - G.A. Russel, E.G. Janzen et E.T. Strom, J. Amer. Chem. Soc., 86, 1807 (1964).
- (11) - J.A. Dixon, D.H. Fishman et R.S. Dudinyack, Tetrahedron Letters, 12, 613 (1964).
- (12) - D. Bryce-Smith et B.Z. Wakefield, Tetrahedron Letters, 45, 3295 (1964).