

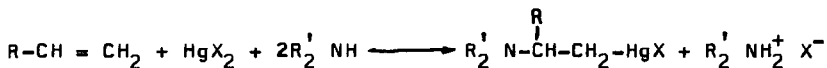
REACTION D'AMINOMERCURATION II.
REDUCTION SELECTIVE D'AMINOMERCURIQUES

A. Latte et J.J. Périé

Département de Chimie, Institut National des Sciences Appliquées,
Laboratoire de Pétrochimie, Nouvelle Faculté des Sciences,
Toulouse, FRANCE.

(Received in Belgium 24 July 1967)

Dans un précédent mémoire (1), nous avons décrit une méthode de N-alcoylation d'amines par l'intermédiaire d'un aminomercurique. Ce dernier se forme suivant la réaction :



La réduction par $LiAlH_4$, conduit, après hydrogénolyse de la liaison C-Hg, à un mélange en proportions variables des deux amines isomères :



En utilisant un hydrure moins réactif : le borohydrure de sodium, nous constatons que la réduction de l'aminomercurique conduit uniquement à l'amine de forme (A). Ce résultat semble confirmer le mécanisme par carbocation proposé par BELL (2) pour une réaction analogue, puisque l'amine obtenue correspond à la forme la plus substituée.

I - La réaction a tout d'abord été reprise sur les produits ayant conduit à des mélanges lors de nos précédentes expériences. Par aminomercuration de la pipéridine et de la pyrrolidine à l'aide du styrène, on obtient, après réduction au moyen de $NaBH_4$, uniquement les amines 1 et 2 du tableau I.

Les rendements de la deuxième étape sont légèrement améliorés (50 %) par rapport à ceux obtenus en utilisant $LiAlH_4$.

II - Parallèlement à cette première série d'expériences, l'alcoylation a été réalisée à l'aide d'autres oléfines dissymétriques.

(1) Le propène donne avec les deux bases hétérocycliques précédentes une réaction d'aminomercuration, réaction beaucoup plus lente d'ailleurs qu'avec l'éthylène. Dans les mêmes conditions, la fixation de 83 % de la quantité théorique de propène sur la pyrrolidine a lieu en 3 jours ; elle se fait en 7 jours sur la pipéridine où elle atteint 72 % de la quantité théorique. La même réaction avec l'éthylène a lieu en quelques heures.

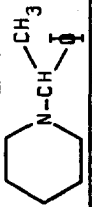
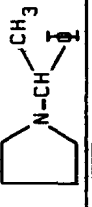
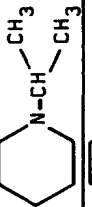
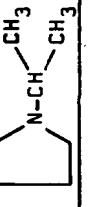
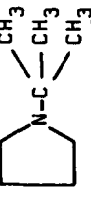
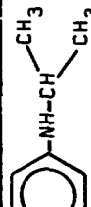
Avec une amine moins basique (aniline), la réaction d'aminomercuration est encore plus lente et son rendement inférieur : 70 % après 60 heures. Les amines obtenues par réduction à l'aide de NaBH_4 sont uniques (produits N°3, 4, et 6 du tableau).

(2) L'isobutène, donne une réaction plus complexe et conduit, avec la pyrrolidine, non pas aux deux amines isomères, mais à un mélange, en proportions équivalentes (déterminées par chromatographie), de N-isopropyl pyrrolidine et N-tertiobutyl pyrrolidine.

La méthode de préparation des aminomercuriques a déjà été indiquée (1), dans la plupart des cas le produit obtenu est une huile qui est traitée sans purification. La réduction par le borohydrure de sodium est faite suivant une méthode préconisée par F. BORDWELL et M. DOUGLAS (3). Le tableau ci-joint rassemble les principales caractéristiques des produits obtenus.

Dans un premier travail, nous avons décrit une méthode de N-alcoylation d'amines par aminomercuration, intéressante voie d'accès aux amines secondaires et surtout tertiaires. La modification proposée ici permet de rendre cette méthode sélective et un travail en cours doit nous renseigner sur son mécanisme et sa stéréospécificité.

TABLEAU I : Etudes structurales

| N° | AMINES | τ_D | Eb °C | Résonance Magnétique Nucléaire ** | |
|----|---|----------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| | | | | multiplicité, δ | intensité, attribution |
| 1 |  | 1,5242 | 123/15 | doublet : 1,27 ; quadruplet : 3,25 | 3H : CH ₃ 1H : CH |
| 2 |  | 1,5201 | 112/18 | doublet : 1,3 ; quadruplet : 3,1 | 3H : CH ₃ 1H : CH |
| 3 |  | 1,4479 | 143/760 | doublet : 0,98 ; multiplet : 2,5 | 6H : CH ₃ 1H : CH |
| 4 |  | 1,4359 | 116/760 | doublet : 1,03 | 6H : CH ₃ |
| 5 |  | 1,4392 | 125/760 | singulet : 1,0 | 9H : CH ₃ |
| 6 |  | | séparés par C.P.V | doublet : 1,18 | 6H : CH ₃ |

* produits non encore décrits dans la littérature

** spectres effectués en solution dans CCl₄, référence interne : tétraméthyl silane, déplacements chimiques δ exprimés en 10⁻⁶. (VARIAN A-60)

R E F E R E N C E S

- (1) A. LATTES et J.J. PERIE, C.R. Acad. Sci., 262, 1591 (1966)
- (2) H. BELL, H. BROWN, J. Amer. Chem. Soc., 88, 1473 (1966)
- (3) F. BORDWELL, M. DOUGLAS, J. Amer. Chem. Soc., 88, 993 (1966)