

TRANSFORMATION DES DERIVES HALOGENES EN AMINES PRIMAIRES
PAR L'INTERMEDIAIRE DES DERIVES GUANIDIQUES CORRESPONDANTS

Martin Olomucki et Paul Hébrard

Laboratoire de Biochimie Générale et Comparée, Collège de France, Paris

(Received in France 5 November 1968; received in UK for publication 22 November 1968)

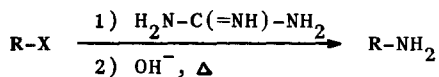
Les amines primaires s'obtiennent souvent à partir des halogénures correspondants. Les méthodes qui permettent de réaliser cette synthèse sont variées, mais ne sont pas toujours exemptes de certains inconvénients.

Nous avons trouvé (1) que cette transformation pouvait s'effectuer facilement et de façon univoque en passant par les dérivés guanidiques correspondants. Il suffit pour cela de faire réagir l'halogénure avec la guanidine, puis de chauffer le mélange réactionnel en présence d'un alcali ; l'amine primaire peut être recueillie par distillation au cours de l'hydrolyse.

Le mode opératoire est le suivant : le dérivé halogéné de départ en solution dans l'éthanol est traité par un excès d'une solution aqueuse de guanidine libre (obtenue à partir de son carbonate par action successive des quantités équivalentes d'acide sulfurique et de baryte). Selon la nature de l'halogénure, la réaction s'effectue à la température ordinaire ou au reflux ; en dosant périodiquement l'anion halogénure formé, on peut aisément suivre le déroulement de la réaction et en déduire les conditions expérimentales appropriées. Lorsque la minéralisation est complète, on ajoute au mélange réactionnel un excès de soude et on distille, à la pression ordinaire, un mélange d'amine primaire et d'ammoniac formés au fur et à mesure de la progression de l'hydrolyse. On acidifie le distillat par l'acide chlorhydrique, on évapore et on extrait du résidu le chlorhydrate d'amine primaire avec de l'éthanol. Les produits ainsi obtenus sont tous connus ; ils ont été caractérisés par l'analyse élémentaire et par comparaison avec des échantillons authentiques (chroma-

tographie, point de fusion et PF mixte). Le Tableau I résume les résultats d'une série de préparations effectuées de cette manière à l'échelle de 0,5 mole.

TABLEAU I



Halogénure	Conditions de la réaction avec la guanidine		Rendement en amine (%)
	Temps (heures)	Température (°)	
n-C ₄ H ₉ Br	2,5	78	73
n-C ₅ H ₁₁ Br	3,5	"	71
n-C ₆ H ₁₃ Br	3,5	"	60
n-C ₇ H ₁₅ Br	3,5	"	58
n-C ₈ H ₁₇ Br	4	"	70
CH ₂ =CH-CH ₂ Cl	40	environ 20	64
CH ₂ =C(CH ₃)-CH ₂ Cl	40	"	65
(CH ₃) ₂ C=CH-CH ₂ Br	1	"	52
C ₆ H ₅ -CH ₂ Cl	12	"	79

La guanidine monosubstituée formée intermédiairement peut être isolée du mélange réactionnel par chromatographie préparative sur plaques de silice ou sur colonne d'alumine. Nous avons obtenu ainsi, entre autres, la γ,γ -diméthylallyl-guanidine ou galégine, composé d'origine végétale (Galega officinalis L.), dont la synthèse directe à partir de l'halogénure correspondant apparaît comme particulièrement avantageuse.

Des résultats plus détaillés seront publiés ailleurs.

REFERENCE

1. M. Olomucki et P. Hébrard, Brevet CNRS N° PV 149.107 (1968).