

REACTION D'AMINOMERCURATION III
 NOUVELLE METHODE D'OBTENTION D'AMINOMERCURIQUES PAR DESOXYAMINOMERCURATION.

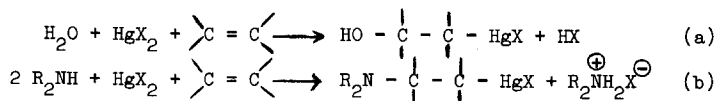
J.J. PERIE et A. LATTES

Laboratoire de Pétroléochimie, Nouvelle Faculté des Sciences, 118 route de Narbonne,
 31-TOULOUSE, FRANCE.

(Received in France 11 April 1969; received in UK for publication 9 May 1969)

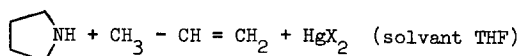
Au cours de l'étude des différents facteurs intervenant dans la réaction d'aminomercuration, réaction que nous avons déjà décrite (1,2), nous avons examiné l'influence de l'addition d'acide fort au mélange réactionnel. Un des buts que nous nous étions proposés était de mettre en évidence l'effet de l'ionisation du sel mercurique sur la vitesse de réaction (3).

Les modifications que nous avons observées concernent non seulement la vitesse d'absorption de l'éthylénique, mais également la nature des produits, qui peuvent être le résultat d'une oxymercuration (réaction a) ou d'une aminomercuration (réaction b),



l'importance relative de ces deux réactions étant déterminée par celle des produits d'hydrogénolyse des organométalliques formés.

Afin d'interpréter ces résultats, nous nous sommes plus particulièrement attachés à la réaction entre les composés suivants :



en présence ou en l'absence d'acide perchlorique.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

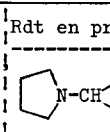
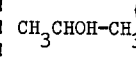
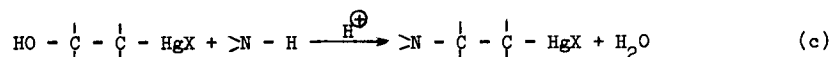
Expérience N°	X	HClO ₄	% de propène absorbé	Rdt en produit de réduction	
					
1	Cl	0	85 % en 60 h.	75 %	
2	Cl	10 ⁻¹ M	85 % en 10 h.	50 %	10 %
3	OAc	10 ⁻¹ M	100 % en 30 mn.	25 % ²	40 %

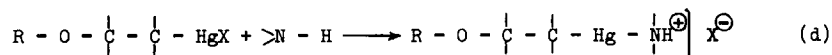
TABLEAU I

On peut voir sur ce tableau, que dans les deux derniers cas, on obtient un mélange de produits d'amino-et d'oxy-mercuration, résultat que l'on serait tenté d'interpréter par la superposition des réactions (a) et (b). Cependant, en reprenant l'essai n°3, mais en l'absence de pyrrolidine, la même absorption de propène a lieu pendant le même temps. Ceci implique, dans l'essai n°3 une oxymercuration quantitative : la présence de N-isopropyl-pyrrolidine ne pouvant être justifiée par une réaction (b) (par contre, le résultat obtenu dans l'essai n°2 correspond bien à la superposition des deux réactions).

Une interprétation possible de ce résultat peut être donnée en envisageant que l'amine agit non plus directement sur le carbure éthylénique, mais sur l'oxymercure préablement formé :



Cette dernière réaction serait rendue possible seulement en présence d'un acide puisque, sans ce dernier, l'action directe d'une amine sur un oxymercure conduit à un sel, ainsi que l'a montré Spengler (4).



Nous avons vérifié l'exactitude de cette hypothèse en réalisant une série de réactions de type (c) à partir d'oxymercures préablement synthétisés. Ceci nous a permis de mettre au point une nouvelle méthode d'obtention indirecte d'aminomercures conduisant aux produits N-alcoylés des amines. Le tableau II résume quelques-unes des N-alcoylations réalisées par ce moyen.

On remarque en particulier, sur le tableau II :

- que la nature du substituant X fixé au mercure est sans influence sur le cours de la réaction ;
- que la nature de l'acide employé (fort ou faible) est également sans influence ;
- que la réaction conduit aux aminomercures et amines correspondantes avec des rendements satisfaisants, même lorsque la réaction d'aminomercuration directe est difficile.

Les résultats peuvent s'interpréter de la façon suivante : on sait que les composés oxymercures sont facilement détruits par les acides ; suivant le schéma (1) proposé par Kreevoy (5).

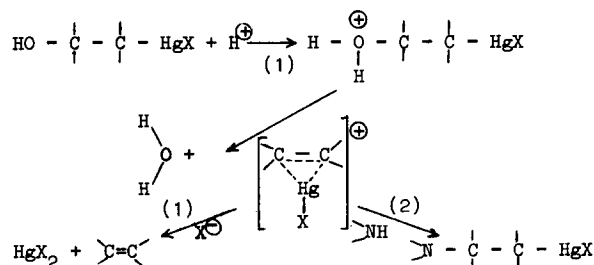


TABLEAU II

Expérience n°	Acétoxymercureurique	Amine	Acide O, 8M	Aminomercurique ***	F°C	Amine *	Rdt
4			HClO ₄		117		65 %
5		-id-	HClO ₄		huile		60 %
6		-id-	AcOH		117		65 %
7	AcOCH ₂ CH ₂ HgCl	-id-	AcOH		79		75 %
8		-id-	AcOH		huile		65 %
9		-id-	AcOH		huile		40 %
10			AcOH (solvant)	?	huile		50 %

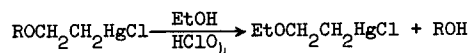
* Les rendements en amine sont déterminés par rapport au composé oxymercureurique de départ.

** Les aminomercuriques obtenus cristallisés, ont même point de fusion que les produits préparés par aminomercuration directe (réaction b). Dans tous les cas, les spectres de RMN sont conformes à la structure proposée. Les amines déjà préparées sont identifiées soit par leur spectre de RMN, soit par chromatographie (essai n°9 : mélange témoin avec le produit d'hydrogénation de l'énamine correspondante).

*** En mélange avec un autre produit non identifié.

Le complexe π intermédiaire attaqué par le nucléophile $\text{>N}^- - \text{H}$ conduit à l' amino-mercurique, schéma (2) ; une partie est décomposée régénérant l'éthylénique de départ (5 à 10% suivant les cas).

Le même schéma peut d'ailleurs être proposé pour expliquer la réaction observée par Ichikawa (6), dans l'étude de la désoxymercuration par les acides dans différents solvants.



Il est d'autre part à remarquer que la réaction n'a lieu que si l'amine est en excès : des essais réalisés dans l'acide acétique (excepté l'essai n°10) ou dans le THF ne conduisent pas au résultat attendu. Cette observation peut être apportée à l'appui du mécanisme proposé ; en effet si la concentration en amine était identique à celle de l'oxymercure, elle n'existerait pratiquement que sous forme protonée, ce qui entrainerait une compétition entre $\text{>N}^- - \text{H}$ (en faible quantité) et les autres nucléophiles du milieu : AC^{\ominus} , ou THF.

De plus l'agent de protonation de l'oxymercure est l'acide conjugué de l'amine ; il est à remarquer que, bien que cet acide soit le plus fort pouvant exister dans ce solvant, la désoxymercuration peut être réalisée par un acide faible.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) A. LATTES, J.J. PERIE, C.R. Acad. Sci., 262, 1591 (1966)
- (2) A. LATTES, J.J. PERIE, Tetrahedron Letters, 51, 5165 (1967)
- (3) J.J. PERIE, A. LATTES, Bull. Soc. Chim., à paraître
- (4) G. SPENGLER, A. WEBER, Brenn. Chem., 43, 234, (1962)
- (5) M. KREEVOY, F. KOWITT, J. Amer. Chem. Soc., 82, 739 (1960)
- (6) K. ICHIKAWA, H. OUCHI, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3880 (1960)

- ₁ - Produit d'oxymercuration dû à l'addition de la solution aqueuse d'acide perchlorique.
- ₂ - Une prolongation du temps de réaction ne modifie pas le rapport amine/alcool qui dépend de la concentration en acide perchlorique (cf schéma du mécanisme proposé).