

INFLUENCE DES FACTEURS STERIEQUES SUR L'ISOMERISATION
DES α -AMINOALDEHYDES EN α -AMINOCETONES

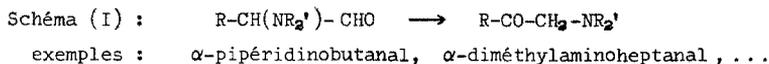
Lucette Duhamel, Pierre Duhamel et Alain Jarry

Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences de Rouen

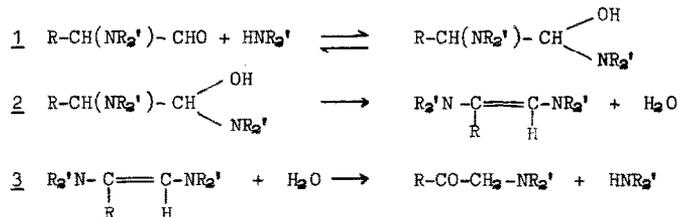
76-Mont-Saint-Aignan, France

(Received in UK 23 January 1970; accepted for publication 11 February 1970)

Les α -aminoaldéhydes, $R-CH(NR_2)-CHO$, synthétisés pour la première fois en 1966, (1), subissent, à température ordinaire, une transposition spontanée et totale en α -aminocétones isomères.

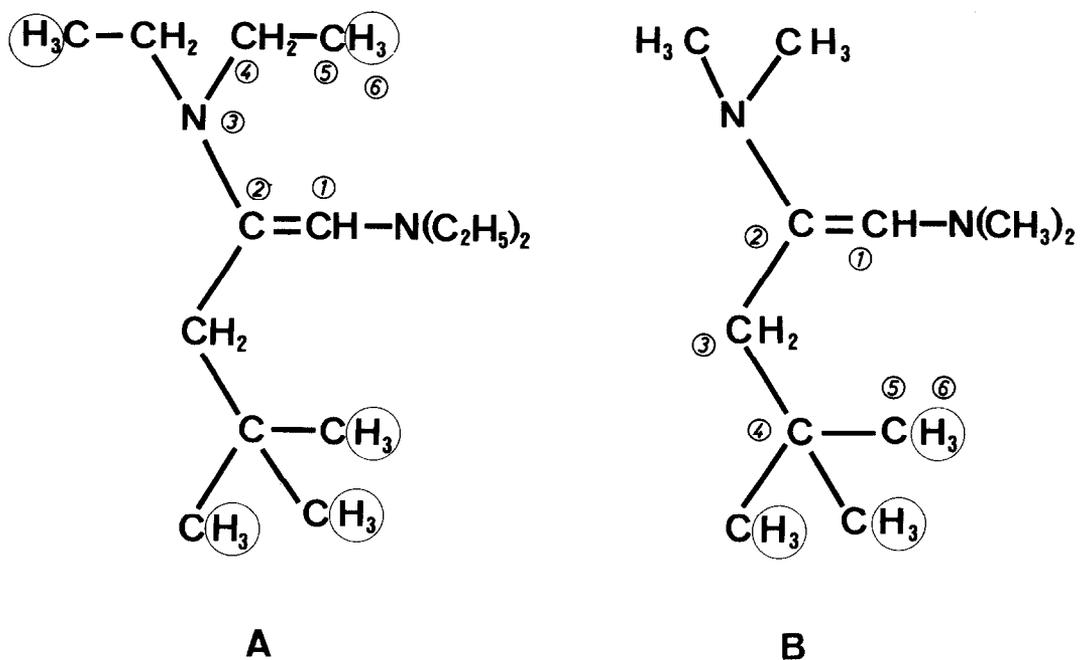


L'isolement de différents intermédiaires et l'étude de leurs propriétés, ont amené à proposer (1) (2) le mécanisme représenté ci-dessous, faisant intervenir une ènediamine :



L'étude des effets stériques apporte un argument nouveau en faveur de ce mécanisme (3).

D'après la règle des Six de Newman (4), on prévoit que l'augmentation du nombre d'atomes en position 6 dans l'ènediamine intermédiaire, provoquera un ralentissement de l'étape 3 du mécanisme proposé. Nous avons vérifié cette hypothèse en synthétisant une série d'ènediamines à groupement R = néopentyle (5). L'influence du nombre d'atomes en position six est particulièrement frappante, si on compare les réactivités vis-à-vis d'une solution aqueuse chlorhydrique, des bis-diéthylamino-1,2 - et bis-diméthylamino-1,2 - diméthyl-4,4 pentènes-1, A et B (tableau 1), qui sont hydrolysés, dans ces conditions en α -aminocétone.

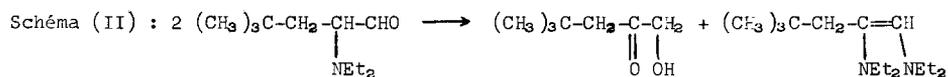
Tableau 1 : Temps de $\frac{1}{2}$ hydrolyse à 25°C

	NR ₂ '	nombre six	t $\frac{1}{2}$ mn
A	N(C ₂ H ₅) ₂	15	1.600
B	N(CH ₃) ₂	9	< 15

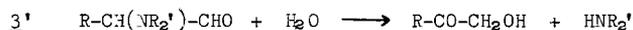
[enediamine] = 0,17 mole/l dans une solution aqueuse d'HCl à 20 %

D'après ces observations, on s'attend à un ralentissement de la transposition en aminocétone du diéthylamino-2 diméthyl-4,4 pentanal, auquel correspond l'enediamine A très difficile à hydrolyser dans les conditions de l'expérience.

On constate effectivement, pour ce terme, une stabilité supérieure à celle des exemples classiques, mais, la différence la plus importante concerne la nature des produits formés. Au lieu d'isomérisation en α -aminocétone, on observe la formation également spontanée et totale, à température ambiante, des produits suivants :



Cette évolution particulière des aldéhydes α -aminés encombrés dont les ènediamines sont difficiles à hydrolyser, est due à l'inversion des vitesses d'hydrolyse de l'aminoaldéhyde et de l'ènediamine : l'eau libérée dans l'étape 2 du mécanisme proposé se fixe plus vite sur l'aminoaldéhyde que sur l'ènediamine, pour donner une hydroxycétone de préférence à une aminocétone. Le mécanisme correspondant à ce nouveau schéma réactionnel (II) est obtenu en remplaçant l'étape 3 du mécanisme mentionné plus haut, par l'étape 3'.



Cette réaction 3' a été préalablement décrite (1) (2) (6).

En outre, nous avons constaté que pour les aldéhydes aminés d'encombrement moyen, il y avait compétition entre les schémas (I) et (II). Les termes décrits dans le tableau 2 (R = isobutyle) obtenus selon (7) par action des amines secondaires sur les aldéhydes α -bromés correspondants, appartiennent à cette catégorie : ils se transforment en aminocétone accompagnées de quantités notables d'ènediamines et d'hydroxycétone.

Tableau 2 : α -aminoaldéhydes $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NR}_2)-\text{CHO}$

NR ₂	Eb °C/mmHg	Rdt	R M N doublet CHO (CDCl ₃ , TMS, Varian A 60)	Nombre six de l'ènediamine	Evolution à 30°C *			
					t 1/2	D %	E %	F %
NEt ₂	78/13	4/ %	9,55 ppm (J = 1Hz)	12	18 h	18	21	11
NPr ₂	66-67/0,7	52 %	9,74 ppm (J=1Hz)	12	33 h	19	21	10

* Nous indiquons successivement le temps de demi-disparition de l'aldéhyde aminé, ainsi que les pourcentages d'hydroxycétone D, d'ènediamine E et d'aminocétone F formés à ce temps, et déterminés par chromatographie en phase gazeuse.

Ainsi, l'évolution spontanée des aminoaldéhydes de structure $R-CH(NR_2)-CHO$, préparés jusqu'alors, se situe entre les schémas extrêmes (I) et (II), dont seul (I) était connu. Lorsque les énediamines correspondantes sont faciles à hydrolyser, ils s'isomérisent en amino-cétones (schéma (I)), dans le cas contraire, ils se transforment selon le schéma (II). Pour les cas intermédiaires les deux schémas ont lieu simultanément, une augmentation de l'encombrement entraînant une participation plus importante du second, c'est-à-dire une augmentation des pourcentages d'hydroxycétone et d'enediamine.

BIBLIOGRAPHIE :

- 1) A. Kirrmann, L. Duhamel et P. Duhamel, Bull. Soc. Chim., 1966, p. 1.732
- 2) L. Duhamel et P. Duhamel, Bull. Soc. Chim., 1969, p. 1.999
- 3) A. Jarry, Thèse de Docteur-Ingénieur, Rouen le 1/12/1969
- 4) M.S. Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, J. Wiley and Sons, Inc. 1963, p. 206
- 5) P. Duhamel, L. Duhamel, J.L. Klein et A. Jarry, Bull. Soc. Chim., 1969, p. 3.883
- 6) E.F. Jenny et A. Melzer, Tetrahedron Letters, 1966, p. 3.507
- 7) A. Kirrmann, P. Duhamel et L. Duhamel, Bull. Soc. Chim., 1968, p. 1.091.