

MECANISME DE L'ACTION DES ORGANOMETALLIQUES SUR L'IMINO-ETHER
 $C_6H_5-N=CH-OC_2H_5$ - NOUVELLE METHODE DE SYNTHESE DES ISONITRILES.

J. PORNET et Mme L. MIGINIAC

Laboratoire de Synthèse Organique. Groupe de Recherches
 de Chimie Organique, Faculté des Sciences, 86-POITIERS, France
 (Received in France 1 March 1971; received in Uk for publication 16 March 1971)

Nous avons récemment montré (1) que les organométalliques α -éthyléniques, les organolithiens saturés et les organomagnésiens phényliques agissent facilement sur l'imino-éther $C_6H_5-N=CH-OC_2H_5$ pour conduire à des amines du type $(R)_2CH-NH-C_6H_5$; les organomagnésiens saturés et les organométalliques dérivant des bromures α -acétyléniques conduisent à ces mêmes amines mais avec de faibles rendements tandis que les magnésiens vinyliques sont pratiquement sans action; la réaction ne s'arrête à l'aldimine $R-CH=N-C_6H_5$ (produit correspondant à l'action d'une seule molécule d'organométallique R-M) que dans quelques cas particuliers. Nos principaux résultats sont rassemblés dans le tableau I; rappelons également que les résultats sont tout à fait analogues dans le cas de l'amidine $C_6H_5-N=CH-N(CH_3)_2$ (1).

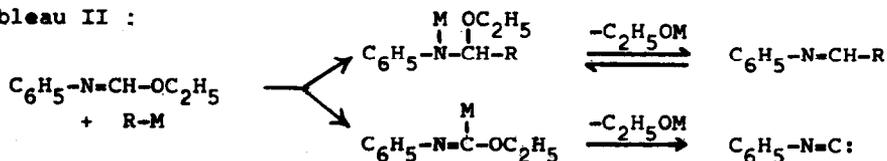
Tableau I

Organométallique R-M	: R-CH=N-C ₆ H ₅	: (R) ₂ CH-NH-C ₆ H ₅
CH ₂ =CH-CH ₂ -ZnBr	: -	: 72 %
CH ₂ =CH-CH ₂ -MgBr	: -	: 59 %
CH ₂ =CH-CH ₂ -Li (3)	: -	: 63 %
C ₂ H ₅ -CH=CH-CH ₂ -ZnBr	: -	: 91 %
C ₂ H ₅ -CH=CH-CH ₂ -MgBr	: -	: 60 %
C ₂ H ₅ -CH=CH-CH ₂ -Li (4)	: -	: 96 %
nC ₄ H ₉ -Li	: -	: 55 %
CH ₂ =C=CH-ZnBr (19)	: -	: 18 %
nC ₄ H ₉ -MgBr	: -	: 19 %
(CH ₃) ₃ C-MgCl	: 29 %	: traces
C ₆ H ₅ -MgBr	: 26 %	: 52 %

Une récente communication, relative aux mécanismes éventuellement impliqués dans l'action de C₄H₉-Li sur C₆H₅-N=CH-OC₂H₅ (2), nous incite à publier nos propres recherches dans ce domaine.

L'action d'une première molécule d'organométallique R-M sur C₆H₅-N=CH-OC₂H₅ peut être envisagée selon les schémas réactionnels représentés dans le tableau II.

Tableau II :



La première voie correspond au comportement normal d'un organométallique vis à vis d'un composé à liaison >C=N- non énolisable ; toutefois, chez certains imino-éthers cycliques, cette liaison est désactivée vis à vis des réactifs de Grignard (20). La seconde voie correspond au comportement moins habituel d'un organométallique en tant qu'agent basique, qui, ici, expulse un proton situé sur un carbone Sp_2 : or, nous savons d'après les travaux de NORMANT (5) qu'une métallation n'est possible que lorsque l'organométallique R-M , le composé à métaller A-H et le solvant de la réaction satisfont à certaines conditions.

Nous nous sommes proposés, afin de préciser ces deux voies, de préparer les intermédiaires réactionnels (amino-éther, aldimine, isonitrile) et d'étudier si l'action d'un excès d'organométallique sur de tels composés permet d'obtenir l'amine $(\text{R})_2\text{CH-NH-C}_6\text{H}_5$ dans de bonnes conditions.

1) Passage à l'amino-éther et à l'aldimine - Action ultérieure d'un excès d'organométallique

Selon (6), la préparation d'amino-éthers du type $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{CH}(\text{R})-\text{OC}_2\text{H}_5$ est pratiquement impossible et nous avons vérifié qu'on obtient uniquement l'aldimine $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{CH}-\text{R}$ ou le trimère correspondant (7). Par contre les amino-éthers tels que $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ (8) et - $\text{NH}-\text{R}'$ (9) sont stables et conduisent facilement à des amines par action d'organomagnésiens ($\text{R} =$ allyle, alcoyle, phényle (8) (9)) et d'organolithiens saturés (9) ; nous avons obtenu également de bons résultats avec divers organométalliques α -éthyléniques (7). On peut donc admettre la possibilité d'une réaction directe entre l'organométallique et l'entité intermédiaire $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{M})-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)-\text{R}$ si cette dernière possède une certaine stabilité.

L'obtention d'aldimines $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{CH}-\text{R}$ par différentes méthodes est en général facile et nous en avons isolé dans quelques cas lors de l'action de R-M sur $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{CH}-\text{OC}_2\text{H}_5$.

L'étude de l'action de divers organométalliques sur les aldimines a déjà permis de faire les remarques suivantes :

- lorsque l'aldimine est non énolisable, la réaction d'addition a lieu dans de bonnes conditions ;

- lorsque l'aldimine est énolisable, le résultat de l'action d'un organomagnésien saturé est une énolisation prépondérante (13). Cependant de récents travaux (10) (11) ont montré que les organolithiens saturés et phényliques donnaient lieu, avec de bons rendements, à la réaction normale d'addition. (En particulier, contrairement aux résultats obtenus par

ANSELME (2) l'action du butyllithium (au sein du pentane) sur l'aldimine $C_6H_5-N=CH-C_4H_9$ (préparée selon (12)), conduit à l'amine $(C_4H_9)_2CH-NH-C_6H_5$ avec un rendement de 79 %}. Nous avons montré qu'il en est de même avec les organométalliques α -éthyléniques (7).

2) Passage à l'isonitrile - Action ultérieure d'un excès d'organométallique

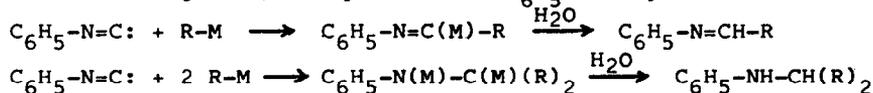
Les modes de formation des isonitriles sont nombreux mais, en fait, les méthodes de préparation conduisant à des rendements convenables sont rares (14). Récemment, des α -éliminations à l'aide d'organolithiens et d'organosodiques ont été tentées sur divers imino-éthers : les rendements en isonitrile sont souvent de l'ordre de 10 à 30 % (2) (15) et il est en outre signalé que les réactifs de Grignard semblent être sans action (16).

Pour notre part, nous avons envisagé comme méthode de préparation, l'action sur un imino-éther des réactifs aminomagnésiens qui, dans les métallations, conviennent mieux que les organomagnésiens ordinaires (5).

L'action molécule à molécule de $((CH_3)_2CH)_2N-MgBr$ sur $C_6H_5-N=CH-OC_2H_5$ et un contact d'une durée d'une heure nous a permis d'obtenir l'isonitrile $C_6H_5-N=C:$ (Rdt = 60%), avec seulement 5% du composé $C_6H_5-N=CH-N(CH(CH_3)_2)_2$.

Cette nouvelle méthode de préparation des isonitriles semble être d'application générale, puisqu'un essai effectué dans les mêmes conditions sur $p-CH_3O-C_6H_4-N=CH-OC_2H_5$ nous a permis d'obtenir $p-CH_3O-C_6H_4-N=C:$ avec un rendement de 45 %.

L'action d'un organométallique R-M sur $C_6H_5-N=C:$ peut se schématiser ainsi :



En pratique, les réactifs de Grignard conduisent seulement à des traces d'aldimines, à côté de produits complexes, notamment de composés de dimérisation (14). Cependant, des expériences récentes (17) montrent que l'action d'un organolithien sur l'isonitrile $(CH_3)_3C-CH_2-C(CH_3)_2-N=C:$ peut constituer une méthode commode de préparation des aldéhydes.

Pour notre part, nous avons envisagé dans plusieurs cas l'action sur $C_6H_5-N=C:$ d'un excès d'organométallique (2,5 à 3 équivalents). La réaction conduit dans tous les cas à un mélange complexe à partir duquel nous avons mis en évidence et isolé les amines $C_6H_5-NH-CH(R)_2$ et $C_6H_5-NH-C(R)_3$ (voir tableau III), à côté de traces d'aldimines.

R-M	$C_6H_5-NH-CH(R)_2$	$C_6H_5-NH-C(R)_3$
nC_4H_9-Li (pentane)	12 %	-
$CH_2=CH-CH_2-ZnBr$ (T.H.F.)	2 - 3 %	24 - 30 %
$CH_2=CH-CH_2-MgBr$ (éther)	6 %	1 %
$CH_2=CH-CH_2-Li$ (T.H.F.)	20 %	-

Tableau III

Nous voyons que les rendements en l'amine attendue $C_6H_5-NH-CH(R)_2$ sont toujours faibles. De façon surprenante, le bromure d'allyl-zinc conduit presque exclusivement à l'amine secondaire $C_6H_5-NH-C(R)_3$; cette amine doit résulter de l'action d'une troisième molécule d'organométallique sur la cétimine $C_6H_5-N=C(R)_2$: en effet, on peut envisager la formation de cette cétimine au sein du milieu réactionnel à partir de $C_6H_5-N(M)-C(M)(R)_2$, soit au cours d'une réaction d'oxydoréduction analogue à celle observée par UGI (18) soit par une réaction de décomposition de son produit d'oxydation $C_6H_5-N(M)-C(O-M)(R)_2$ (on sait que les dérivés organozinciques sont très facilement oxydables).

Conclusion : Cette étude semble montrer que dans la plupart des cas, l'action d'un organométallique sur un imino-éther doit impliquer d'une façon prépondérante le passage à un amino-éther et /ou une aldimine, contrairement aux conclusions de ANSELME (2) qui envisage surtout le passage à un isonitrile ; pour une aldimine intermédiaire énolesable, le rendement en amine est élevé lorsque l'organométallique est réactif, il devient faible dans le cas contraire (voir tableau I). En outre cette étude nous a permis de signaler une nouvelle méthode de synthèse, simple et commode, pour obtenir des isonitriles. Enfin nous avons montré que l'action du bromure d'allyl-zinc sur un isonitrile est une voie d'accès à des amines secondaires à groupement tertiaire symétriquement substitué.

Remarque : La structure des produits obtenus est en accord avec leurs constantes physiques, analyse élémentaire, spectres I.R. et de R.M.N..

Références

- (1) J. PORNET et Mme L. MIGINIAC, C.R. Acad. Sci. 1970, 271 C, p. 381
- (2) N. KOGA, G. KOGA et J.P. ANSELME, Tetrahedron Letters, 1970, n°38, 3309
- (3) Pour la préparation voir J.J. EISCH, J. org. Chem. 1963, 28, 2145
- (4) Pour la préparation voir Ph. MIGINIAC, Bull. Soc. Chim. 1968, p. 4156
- (5) H. NORMANT et Th. CUVIGNY, Bull. Soc. Chim. 1964, p. 2000
- (6) H. ULRICH et J. RUBENFELD, J. org. Chem. 1961, 26, p. 1637
- (7) B. MAUZE et Mme L. MIGINIAC, Bull. Soc. Chim. 1968, p. 3832
- (8) G.F. GRILLOT et R.E. SCHAFFRATH, J. org. Chem. 1959, 24, 1035 et G.F. GRILLOT et I.E. POLLAK, J. org. Chem. 1967, 32, 2892
- (9) J. BROCARD et Ch. GLACET, C.R. Acad. Sci. 1970, 271 C, p. 593
- (10) J. HUET, Bull. Soc. Chim. 1964, p. 952
- (11) A. MARKER et M. HORVATH, Helv. Chim. Acta 1964, 47, p. 1101
- (12) R. TIOLLAIS, Bull. Soc. Chim. 1947, 14, p. 708 et p. 716
- (13) G. STORK et S.R. DOWD, J. amer. chem. Soc. 1963, 85, 2178
- (14) P.A. SMITH, Open-Chain Nitrogen Compounds, W.A. Benjamin Ed., New-York, 1965, Vol. 1, p. 223-231
- (15) I. HAGEDORN, K.E. LICHTTEL, Angew. Chem., Int. Ed., 1965, 4, 702
- (16) A.I. MEYERS et H.W. ADICKES, Tetrahedron Letters 1969, p. 5151
- (17) H.M. WALBORSKY et G.E. NIZNIK, J. amer. chem. Soc., 1969, 91, p. 7778 et 1970, 92, p. 6675
- (18) I. UGI et U. FETZER, Chem. Ber., 1961, 8, 2239
- (19) Pour la préparation voir M. GAUDEMAR, Bull. Soc. Chim. 1962, p. 974
- (20) A.I. MEYERS, I.R. POLITZER, J. amer. Chem. Soc., 1969, 91, 5886